

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 19 日 (19.08.2004)

PCT

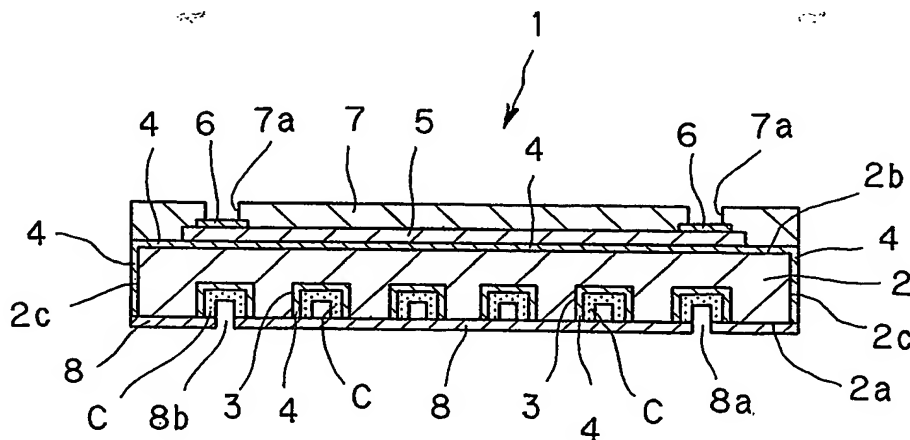
(10) 国際公開番号  
WO 2004/069738 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 3/32, B01J 19/00, H01M 8/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001208
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2003-29321 2003 年 2 月 6 日 (06.02.2003) JP  
 特願2003-196461 2003 年 7 月 14 日 (14.07.2003) JP  
 特願2003-313535 2003 年 9 月 5 日 (05.09.2003) JP  
 特願2003-347963 2003 年 10 月 7 日 (07.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 八木 裕 (YAGI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 木原 健 (KIHARA, Takeshi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 綱一 (SUZUKI, Koichi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 米田 潤三, 外 (YONEDA, Junzo et al.); 〒101-0043 東京都 千代田区 神田富山町 2 8 番地 2 松井ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: MICROREACTOR AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: マイクロリアクターおよびその製造方法



(57) Abstract: A microreactor comprises a metal substrate having a fine groove on one surface, a heating body disposed on the other surface of the metal substrate through an insulation film, a catalyst carried in the fine groove, and a cover joined to the metal substrate to cover the fine groove and having a raw material inlet port and a gas outlet port. Since such microreactor uses a metal substrate which is high in heat conductivity and low in heat capacity, the efficiency of heat conduction from the heating body to the carried catalyst is high, and the metal substrate is easy to process and simple to produce.

(57) 要約: マイクロリアクターの構成を、一方の面に微細溝部を備えた金属基板と、この金属基板の他の面に絶縁膜を介して設けられた発熱体と、微細溝部に担持された触媒と、微細溝部を覆うように金属基板に接合された原料導入口とガス排出口を有するカバー部材と、を備えるものとする。このようなマイクロリアクターは、熱伝導率が高く熱容量が小さい金属基板を使用しているため、発熱体から担持触媒への熱の伝達効率が高いものとなり、また、金属基板の加工が容易で、製造が簡便となる。



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## マイクロリアクターおよびその製造方法

5 技術分野

本発明は、水素製造用改質器に使用するマイクロリアクター、特にメタノール等の原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターと、このマイクロリアクターの製造方法に関する。

10 背景技術

近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネルギー効率が低いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコジェネレーションシステムにおいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇宙開発や海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分散電源用途への開発が進んでおり、また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

燃料電池の中で、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素ガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて電気を取り出す燃料電池は、一般に炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素ガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体等で構成される。

メタノール等を原料として水蒸気改質により水素ガスを得るための改質器では、主にCu-Zn系触媒を使用し、吸熱反応により原料の水蒸気改質が行われる。産業用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われることがないため、改質器の温度変動は生じにくい。しかし、自動車用や携帯機器用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われるため、停止状態から始動したときの改質器の立ち上がりが速い（メタノールの水蒸気改質温度に達するまでの時間が短い）ことが要求される。

一方、特に携帯機器用では、燃料電池の小型化が必須であり、改質器の小型化が種々検討されている。例えば、シリコン基板やセラミックス基板にマイクロチャネル

を形成し、このマイクロチャネル内に触媒を担持したマイクロリアクターが開発されている（特開２００２－２５２０１４号公報）。

しかしながら、従来のマイクロリアクターは、熱の利用効率が悪く、停止状態から始動したときの改質器の立ち上がり速度が遅いという問題があった。また、マイクロ  
5 マシンによる加工等を必要とし、製造コストが高いという問題もあった。さらに、  
携帯機器用の燃料電池では、マイクロリアクターに許容されるスペースの制限が厳しく、更なる小型化が強く要望されている。

また、従来のマイクロリアクターは、反応効率が低く、より反応効率の高いマイクロリアクターが要望されている。さらに、従来のマイクロリアクターでは、製造段階  
10 で触媒が熱により失活するおそれがあり、使用できる触媒が制限されたり、製造工程管理が難しいという問題もあった。

さらに、従来のマイクロリアクターによる水素製造では、水素製造の各工程（混合、改質、ＣＯ除去）用のマイクロリアクターを準備し、これら複数のマイクロリアクターを配管で接続したものであり、必要とするスペースが大きくなり、携帯機器用の燃料電池のように、マイクロリアクターに許容されるスペースの制限が厳しい場合、小型化に重大な支障を来していた。  
15

また、使用中に１つの工程用のマイクロリアクターにおいて触媒の失活や劣化が生じ、その機能がなくなると、正常に機能しているマイクロリアクターを含めて複数のマイクロリアクター全体を交換する必要がある、ランニングコスト低減に支障を来す  
20 という問題があった。

### 発明の開示

そこで、本発明は上記のような問題点を解消するためになされたものである。その目的は、小型で高効率の水素製造用改質器を可能とするマイクロリアクターと、この  
25 マイクロリアクターを簡便に製造することが可能な製造方法を提供することである。

このような目的を達成するために、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、一方の面に微細溝部を備えた金属基板と、該金属基板の他の面に絶縁膜を介して設けられた発熱体と、前記微細溝部内に担持された触媒と、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合され原料導入口とガス排出口を有



するカバー部材と、を備えるような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、前記微細溝部が形成されてい  
5 ない前記金属基板面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、前記微細溝部が形成  
10 成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、前記微細溝部内に触媒を担  
15 持する工程と、原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、前記微細溝部が形成されてい  
20 い前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、を有するような構成とした。

上述の本発明によれば、マイクロリアクターを構成する金属基板が、シリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体から担持触媒へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となり、また、

金属基板への微細溝部の形成は、マイクロマシンによる加工を必要とせず、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行えるので、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。

5 また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、触媒を担持した微細溝部を一方の面に備えた複数の金属基板を、前記微細溝部形成面が同一方向となるように多段に積み重ね、各段の金属基板の前記微細溝部を連絡するための貫通孔を各金属基板に備え、少なくとも1個の金属基板は前記微細溝部が形成されていない面に絶縁膜を介して設けられた発熱体を備え、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に、ガス排出口を有するカバー部材を接  
10 合して備えるような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、少なくとも1個の前記金属基板の前記微細溝部が形成されて  
15 いない面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、前記複数の金属基板を多段に積み重ねる際に接合される部位の前記金属酸化膜を除去する工程と、前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出してい  
20 る前記金属基板に接合する工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、少なくとも1個の前記金属基板の前記絶縁膜上に発熱体を  
25 設ける工程と、複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、  
5 前記複数の金属基板を多段に積み重ねる際に接合される部位の前記金属酸化膜を除去する工程と、前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、多段の最外部に位置する少なくとも一方の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、  
15 多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、多段の最外部に位置する少なくとも一方の前記金属基板面上に絶縁膜を設け、該絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、を有するような構成とした。

上述の本発明によれば、多段に積み重ねた各金属基板の触媒を担持した微細溝部で、  
20 原料の混合、気化、混合気体の改質、不純物除去を行うことができ、カバー部材のガス排出口から高純度の水素ガスを得ることができるため、複数のマイクロリアクターを接続管で接続する場合に比べて、スペース効率の高い水素製造用改質器が可能となる。また、マイクロリアクターを構成する金属基板が、シリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体から担持触媒へ高効率で  
25 熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。さらに、金属基板への微細溝部の形成は、マイクロマシンによる加工を必要とせず、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行えるので、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、微細溝部を一方の面に備えた金属基板に、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材が前記微細溝部を覆うように接合されてなる接合体と、該接合体の内部に位置する前記微細溝部と前記金属カバー部材とで構成された流路と、該流路の内壁面の全面に担持された触媒と、を備えるような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、微細溝部を一方の面に備え、かつ、該微細溝部のパターンが相互に面对称関係にある１組の金属基板を、前記微細溝部が対向するように接合してなる接合体と、該接合体の内部で対向している前記微細溝部で構成された流路と、該流路の内壁面の全面に担持された触媒と、前記流路の一方の端部に位置する原料導入口と、前記流路の他方の端部に位置するガス排出口と、を備えるような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、１組の金属基板の一方の面に、面对称となるパターンで微細溝部を形成する溝部形成工程と、前記１組の金属基板を前記微細溝部が対向するように接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、金属基板の一方の面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、前記微細溝部の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有するような構成とした。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、1組の金属基板の一方の面に、面对称となるパターンで微細溝部を形成する溝部形成工程と、前記微細溝部の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、前記1組の金属基板を前記微細溝部が対向するように接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有するような構成とした。

上述の本発明によれば、触媒が流路の内壁面の全面に担持されたことにより反応面積が拡大され、反応効率が向上して、スペースの有効利用が可能となり、また、マイクロリアクターを構成する金属基板が、シリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体から担持触媒へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がり速度が速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

また、接合工程により流路を備えた接合体が形成された後に触媒が担持されるので、接合工程における触媒の熱失活のおそれがなく、触媒の選択幅が広くなり、さらに、接合工程まで完了させて複数の接合体を準備しておき、これらの接合体に所望の触媒を担持させることにより、異なった反応に使用されるマイクロリアクター、例えば、メタノールの改質用、一酸化炭素の酸化用の各マイクロリアクターを用途に応じて製造することができ、製造工程の簡素化が可能である。また、金属基板への微細溝部の形成は、マイクロマシーンによる加工を必要とせず、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行え、さらに、研磨工程も不要であるため、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。また、流路の内壁面に角部を存在させないようにした場合、触媒担持工程における担持量のバラツキが抑制され、触媒を均一に担持させることができる。

また、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、流路を内部に有し、該流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなす複数個の単位流路部材と、該単位流路部材を多段状態で保持する連結部材とを少なくとも備え、前記連結部材は、単位流路部材の導入口が位置する部位、排出口が位置する部位にて単位流路部材を密着させて保持するための複数の連結部と、原料導入口と、ガス排出口とを有し、少なくとも1個の前記単位流路部材は流路内に触媒を担

持した単位マイクロリアクターであり、前記連結部材の原料導入口から原料を導入し、複数個の前記単位流路部材のうち、前記単位マイクロリアクターにて所定の反応を行い、前記連結部材のガス排出口から所望の生成ガスを得るような構成とした。

5 上述の本発明によれば、多段状態で連結保持している単位流路部材のうち、所望の単位流路部材が、流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターとされているので、スペースの利用効率が向上し、また、単位マイクロリアクターの段数、単位マイクロリアクターに担持する触媒種の選択により、所望の性能、特性を有する水素製造用のマイクロリアクターとすることができる。さらに、各単位流路部材を取り外し可能とすることにより、触媒の失活や劣化が生じた単位マイクロリアクターのみを交換して、  
10 マイクロリアクター全体としての機能を維持することができる。また、接合体を形成した後に触媒を担持して単位マイクロリアクターとすることにより、同一構造の単位流路部材（接合体）を使用し、要求される機能に応じた触媒を担持した単位マイクロリアクターを組み込むことが可能となり、マイクロリアクターの製造コスト、ランニングコストが低減される。また、所望の単位マイクロリアクターに発熱体を備えたり、  
15 単位流路部材間に断熱用の空隙や断熱材を介在させることにより、単位マイクロリアクター毎に最適な温度とすることができ、反応効率の向上と熱の有効利用が可能である。

#### 図面の簡単な説明

20 図1は、本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

図2は、図1に示されるマイクロリアクターのII-II線における拡大縦断面図である。

図3は、図1に示されるマイクロリアクターの金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

25 図4は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図2相当の縦断面図である。

図5は、本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

図6は、図5に示されるマイクロリアクターのII-II線における拡大縦断面図である。

図7は、図5に示されるマイクロリアクターのIII-III線における拡大縦断面図である。

図8は、図5に示されるマイクロリアクター1において、発熱体保護層7を剥離した状態を示す斜視図である。

5 図9は、図5に示されるマイクロリアクターの1段目の金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

図10は、図5に示されるマイクロリアクターの2段目の金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

10 図11は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図6相当の縦断面図である。

図12は、本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

図13は、図12に示されるマイクロリアクターのA-A線における拡大縦断面図である。

15 図14は、図12に示されるマイクロリアクターを構成する金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

図15は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図13相当の縦断面図である。

図16は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図である。

20 図17は、図16に示されるマイクロリアクターのB-B線における拡大縦断面図である。

図18は、図16に示されるマイクロリアクターを構成する金属基板の微細溝部形成面側を示す斜視図である。

図19は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図17相当の縦断面図である。

25 図20は、本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

図21は、図20に示されるマイクロリアクターのI-I線における拡大縦断面図である。

図22は、図20に示されるマイクロリアクターの構成部材を離間させた状態を示す斜視図である。

図 2 3 は、本発明のマイクロリアクターを構成する単位流路部材内の流路の例を説明するための斜視図である。

図 2 4 は、連結部材の連結部が形成された面を示す図である。

5 図 2 5 は、図 2 4 に示される連結部材の断面図であって、図 2 5 A は II-II 線における断面図、図 2 5 B は III-III 線における断面図である。

図 2 6 は、本発明のマイクロリアクターの他の例を説明するための図 2 1 相当の縦断面図である。

図 2 7 は、本発明のマイクロリアクターを構成する単位流路部材（単位マイクロリアクター）の他の例を示す縦断面図である。

10 図 2 8 は、単位マイクロリアクターの作製方法の一例を示す工程図である。

図 2 9 は、単位マイクロリアクターの作製方法の他の例を示す工程図である。

図 3 0 A～図 3 0 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

15 図 3 1 A～図 3 1 C は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図 3 2 A～図 3 2 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図 3 3 A～図 3 3 C は、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

20 図 3 4 A～図 3 4 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図 3 5 A～図 3 5 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

25 図 3 6 A～図 3 6 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図 3 7 A～図 3 7 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図 3 8 A～図 3 8 D は、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。



図39A～図39Dは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図40A～図40Dは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

5 図41A～図41Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図42A～図42Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

10 図43A～図43Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図44A～図44Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図45A～図45Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

15 図46A～図46Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図47A～図47Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

20 図48A～図48Cは、本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

[マイクロリアクター]

25 まず、本発明のマイクロリアクターについて説明する。

＜マイクロリアクターの第1の実施形態＞

図1は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図2は図1に示されるマイクロリアクターのII-II線における拡大縦断面図である。図1および図2において、本発明のマイクロリアクター1は、金属基板2と、この金属基板2

の一方の面 2 a に形成された微細溝部 3 と、この微細溝部 3 内部および金属基板 2 の両面 2 a, 2 b と側面 2 c に形成された金属酸化膜からなる絶縁膜 4 と、金属基板 2 の表面 2 b 上に絶縁膜 4 を介して設けられた発熱体 5 と、微細溝部 3 内に担持された触媒 C と、上記微細溝部 3 を覆うように金属基板 2 に接合されたカバー部材 8 と、を備えている。また、発熱体 5 には電極 6, 6 が形成され、この電極 6, 6 が露出するような電極開口部 7 a, 7 a を有する発熱体保護層 7 が、発熱体 5 を覆うように設けられている。また、上記カバー部材 8 には、原料導入口 8 a とガス排出口 8 b が設けられている。

図 3 は、図 1 に示されるマイクロリアクター 1 の金属基板 2 の微細溝部 3 形成面側を示す斜視図である。図 3 に示されるように、微細溝部 3 は櫛状のリブ 2 A, 2 B を残すように形成され、端部 3 a から端部 3 b まで連続する形状である。そして、カバー部材 8 の原料導入口 8 a を端部 3 a に位置させ、ガス排出口 8 b を端部 3 b に位置させることにより、原料導入口 8 a からガス排出口 8 b まで連続した流路が構成される。

本発明のマイクロリアクター 1 を構成する金属基板 2 は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜 4）を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることができる。これらの金属の中で、特に Al が加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。金属基板 2 の厚みは、マイクロリアクター 1 の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 3 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000  $\mu$ m 程度の範囲で設定することができる。

このような金属基板 2 への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜 4）の形成は、金属基板 2 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜 4）の厚みは、例えば、5～150  $\mu$ m 程度の範囲で設定することができる。

金属基板 2 に形成される微細溝部 3 は、図 3 に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部 3 内に担持する触媒 C の量が多くなり、かつ、原料が触媒 C と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。通常、微細溝部 3

の深さは100～1000 $\mu$ m程度の範囲内、幅は100～1000 $\mu$ m程度の範囲内で設定することができ、流路長は30～300mm程度の範囲とすることができる。

本発明では、微細溝部3内部にも金属酸化膜からなる絶縁膜4が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒Cの担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒Cとしては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。

本発明のマイクロリアクター1を構成する発熱体5は、吸熱反応である原料の水蒸気改質に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の材質を使用することができる。この発熱体5は、例えば、幅10～200 $\mu$ m程度の細線を、微細溝部3が形成されている領域に相当する金属基板面2b（絶縁膜4）上の領域全面に引き回したような形状とすることができる。

このような発熱体5には、通電用の電極6、6が形成されている。通電用の電極6、6は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができる。

発熱体保護層7は、上記の電極6、6を露出させるための電極開口部7a、7bを有し、発熱体5を覆うように配設されている。この発熱体保護層7は、例えば、感性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層7の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、2～25 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

本発明のマイクロリアクター1を構成するカバー部材8は、Al合金、Cu合金、ステンレス材料等を使用することができる。また、カバー部材8の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができ、例えば、20～200 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。カバー部材8が備える原料導入口8aとガス排出口8bは、金属基板2に形成された微細溝部3の流路の両端部3a、3bに位置するように設けられている。

#### <マイクロリアクターの第2の実施形態>

図4は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図2相当の縦断面図である。図4において、本発明のマイクロリアクター1'は、金属基板2'と、この金

属基板 2' の一方の面 2' a に形成された微細溝部 3 と、金属基板 2' の他の面 2' b に形成された絶縁膜 4' と、金属基板 2' の表面 2' b 上に絶縁膜 4' を介して設けられた発熱体 5 と、微細溝部 3 内に担持された触媒 C と、上記微細溝部 3 を覆うように金属基板 2' に接合されたカバー部材 8 と、を備えている。また、発熱体 5 には電極 6, 6 が形成され、この電極 6, 6 が露出するような電極開口部 7 a, 7 a を有する発熱体保護層 7 が、発熱体 5 を覆うように設けられている。また、上記カバー部材 8 には、原料導入口 8 a とガス排出口 8 b が設けられている。

このようなマイクロリアクター 1' は、金属部材 2'、絶縁層 4' が異なる点、および、微細溝部 3 内に金属酸化膜（絶縁層 4）が形成されていない点を除いて、上述のマイクロリアクター 1 と同様であり、同じ構成部材には同じ部材番号を付し、説明は省略する。

本発明のマイクロリアクター 1' を構成する金属基板 2' は、Al 基板、Cu 基板、ステンレス基板等のいずれかを使用することができる。また、金属基板 2' の厚みは、マイクロリアクター 1' の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 3 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50 ~ 2000  $\mu\text{m}$  程度の範囲で設定することができる。

金属基板 2' の面 2' b に形成された絶縁膜 4' は、例えば、ポリイミド、セラミック ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ) 等により形成されたものとすることができる。このような絶縁膜 4' の厚みは、使用する材料の特性等を考慮して適宜設定することができ、例えば、1 ~ 30  $\mu\text{m}$  程度の範囲で設定することができる。

上述のような本発明のマイクロリアクター 1, 1' は、金属基板 2, 2' を使用しており、これらはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体 5 から担持触媒 C へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

### <マイクロリアクターの第 3 の実施形態>

図 5 は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図 6 は図 5 に示されるマイクロリアクターの II-II 線における拡大縦断面図であり、図 7 は図 5 に示されるマイクロリアクターの III-III 線における拡大縦断面図である。

図5乃至図7において、本発明のマイクロリアクター11は、金属基板12と金属基板22とが接合された2段構造である。1段目の金属基板12は、一方の面12aに形成された微細溝部13と、この微細溝部13の所定箇所に開口をもつ貫通孔19と、この貫通孔19内部と微細溝部13内部および金属基板12の他方の面12bと側面12cに形成された金属酸化膜からなる絶縁膜14と、金属基板12の表面12b上に絶縁膜14を介して設けられた発熱体15と、微細溝部13内に担持された触媒C1と、を備えている。また、発熱体15には電極16、16が形成され、この電極16、16が露出するような電極開口部17a、17aと、上記の貫通孔19の開口が露出するような開口部17bを有する発熱体保護層17が、発熱体15を覆うように設けられている。

一方、2段目の金属基板22は一方の面22aに形成された微細溝部23と、この微細溝部23の所定箇所に開口をもつ貫通孔29と、この貫通孔29内部と微細溝部23内部および金属基板22の側面22cに形成された金属酸化膜からなる絶縁膜24と、微細溝部23内に担持された触媒C2と、微細溝部23を覆うように面22aに接合されたカバー部材28を備えている。このカバー部材28には、ガス排出口28aが設けられている。

図8は、図5に示されるマイクロリアクター11において、発熱体保護層17を剥離した状態を示す斜視図である。図8に示されるように、発熱体15は金属基板12の表面12b上に絶縁層14を介して設けられている。そして、発熱体保護層17の開口部17bが原料導入口となる。尚、貫通孔19を囲むように発熱体15を設けてもよい。

図9は、図5に示されるマイクロリアクター11を構成する1段目の金属基板12の微細溝部13形成面側を示す斜視図である。図9に示されるように、微細溝部13は櫛状のリブ12A、12Bを残すように形成され、端部13aから端部13bまで連続する形状である。そして、微細溝部13に端部13aには、貫通孔19の開口が露出している。

また、図10は、図5に示されるマイクロリアクター11を構成する2段目の金属基板22の微細溝部23形成面側を示す斜視図である。図10に示されるように、微細溝部23は櫛状のリブ22A、22Bを残すように形成され、端部23aから端部

23bまで連続する形状である。そして、微細溝部23の端部23aには、貫通孔29の開口が露出しており、この貫通孔29の他方の開口は、2段積層構造において上記の金属基板12の微細溝部13の端部13bに位置している。また、マイクロリアクター11では、カバー部材28のガス排出口28aが微細溝部23の端部23bに位置している。これにより、図7に矢印aで示されるように、原料導入口である発熱体保護層17の開口部17bから1段目の金属基板12の貫通孔19を経由して端部13aから微細溝部13を流れ、端部13bから2段目の金属基板22の貫通孔29を経由して端部23aから微細溝部23を流れ、端部23bからガス排出口28aを通過して外部に至るまでの連続した流路が構成される。

本発明のマイクロリアクター11を構成する金属基板12, 22は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜14, 24）を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。これらの金属の中で、特にAlが加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。金属基板12, 22の厚みは、マイクロリアクター11の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部13, 23の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

このような金属基板12, 22への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜14, 24）の形成は、金属基板12, 22を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜14, 24）の厚みは、例えば、5～150 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

金属基板12, 22に形成される微細溝部13, 23は、図9、図10に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部13, 23内に担持する触媒C1、C2の量が多くなり、かつ、原料が触媒C1、C2と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。通常、微細溝部13, 23の深さは50～1000 $\mu$ m程度の範囲内、幅は50～1000 $\mu$ m程度の範囲内で設定することができ、流路長は30～400mm程度の範囲とすることができる。

本発明では、微細溝部13, 23内部にも金属酸化膜からなる絶縁膜14, 24が

形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒C1、C2の担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒C1、C2としては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。例えば、1段目の金属基板12の微細孔部13において原料の混合と、混合された原料の気化、および、混合気体の改質を行い、2段目の金属基板22の微細孔部23において改質気体からの不純物除去を行う場合、触媒C1としてCu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等、触媒C2としてPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を使用することができる。

本発明のマイクロリアクター11を構成する発熱体15は、吸熱反応である原料の水蒸気改質に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム(Ni-Cr合金)、W(タングステン)、Mo(モリブデン)等の材質を使用することができる。この発熱体15は、例えば、幅10～200μm程度の細線を、微細溝部13が形成されている領域に相当する金属基板面12b(絶縁膜14)上の領域全面であって、貫通孔19を塞がないように引き回した形状とすることができる。尚、本実施形態のように発熱体を1つの金属基板のみに設ける場合、混合気体の改質を行う金属基板に設けることが好ましい。

このような発熱体15には、通電用の電極16、16が形成されている。通電用の電極16、16は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができる。

発熱体保護層17は、上記の電極16、16を露出させるための電極開口部17a、17aと、上記の貫通孔19の開口を露出させるための開口部17bを有し、発熱体15を覆うように配設されている。この発熱体保護層17は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層17の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、2～25μm程度の範囲で設定することができる。

本発明のマイクロリアクター11を構成するカバー部材28は、Al合金、Cu合金、ステンレス材料等を使用することができる。また、カバー部材28の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができ、例えば、20～400μm程度の範囲で設定することができる。カバー部材28が備えるガス排出口28aは、金属基板22に形成された微細溝部23の流路の端部23bに位置するように設けられてい

る。

#### ＜マイクロリアクターの第4の実施形態＞

図11は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図6相当の縦断面図である。図11において、本発明のマイクロリアクター11'は、金属基板12'と  
5 金属基板22'とが接合された2段構造であり、1段目の金属基板12'は、一方の面12'aに形成された微細溝部13と、この微細溝部13の所定箇所に開口をもつ貫通孔19（図示せず）と、金属基板12'の他の面12'bに形成された絶縁膜14'と、金属基板12'の表面12'b上に絶縁膜14'を介して設けられた発熱体15と、微細溝部13内に担持された触媒C1と、を備えている。また、発熱体15  
10 には電極16、16が形成され、この電極16、16が露出するような電極開口部17a、17aと、上記の貫通孔19の開口が露出するような開口部17b（図示せず）を有する発熱体保護層17が、発熱体15を覆うように設けられている。

一方、2段目の金属基板22'は一方の面22'aに形成された微細溝部23と、この微細溝部23の所定箇所に開口をもつ貫通孔29（図示せず）と、微細溝部23  
15 内に担持された触媒C2と、微細溝部23を覆うように面22'aに接合されたカバー部材28を備えている。カバー部材28には、ガス排出口28aが設けられている。

このようなマイクロリアクター11'は、金属部材12'、22'、絶縁層14'、24'が異なる点、および、微細溝部13、23内、貫通孔19、29内に金属酸化膜（絶縁層14、24）が形成されていない点を除いて、上述のマイクロリアクター  
20 11と同様であり、同じ構成部材には同じ部材番号を付し、説明は省略する。

本発明のマイクロリアクター11'を構成する金属基板12'、22'は、Al基板、Cu基板、ステンレス基板等のいずれかを使用することができる。また、金属基板12'、22'の厚みは、マイクロリアクター11'の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部13の大きさ等を考慮して適宜設定する  
25 ことができるが、例えば、50～2000μm程度の範囲で設定することができる。

金属基板12'の面12'bに形成された絶縁膜14'は、例えば、ポリイミド、セラミック（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>）等により形成されたものとすることができる。このような絶縁膜14'の厚みは、使用する材料の特性等を考慮して適宜設定することができる、例えば、1～30μm程度の範囲で設定することができる。



上述のような本発明のマイクロリアクター11, 11'は、2段に積み重ねた各金属基板12, 22や12', 22'の触媒を担持した微細溝部13, 23で、原料の混合、酸化、混合気体の改質、不純物除去の一連の操作を行うことができ、カバー部材28のガス排出口28aから高純度の水素ガスを得ることができる。このため、複数のマイクロリアクターを接続管で接続する場合に比べて、スペース効率が大幅に向上する。また、金属基板12, 12', 22, 22'を使用しており、これらはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体15から担持触媒C1, C2へ高効率で熱が伝達され、停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、例えば、3段以上の多段構造としてもよく、この場合、発熱体は少なくとも混合気体の改質を行う金属基板に設けることが好ましい。

#### <マイクロリアクターの第5の実施形態>

図12は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図13は図12に示されるマイクロリアクターのA-A線における拡大縦断面図である。図12および図13において、本発明のマイクロリアクター101は、一方の面102aに微細溝部103が形成された金属基板102と、微細溝部103を覆うように金属基板102の面102aに接合された金属カバー部材104とからなる接合体115を有している。この接合体115の内部には、微細溝部103と金属カバー部材104とで構成された流路105が形成されており、この流路105の内壁面の全面に金属酸化膜106を介して触媒Cが担持されている。また、上記金属カバー部材104には、原料導入口104aとガス排出口104bが設けられており、これらは流路105の各端部に位置している。上記の金属酸化膜106は絶縁膜であり、流路105の内壁面の他に、接合体115の表面（金属基板102の表面102b、側面102c、および、金属カバー部材104の表面）にも形成されている。そして、金属基板102の表面102b上の金属酸化膜106を介して発熱体107が設けられており、発熱体107には電極108, 108が形成され、この電極108, 108が露出するような電極開口部109a, 109aを有する発熱体保護層109が、発熱体10

7を覆うように設けられている。

図14は、図12に示されるマイクロリアクター101の金属基板102の微細溝部103形成面側を示す斜視図である。図14に示されるように、微細溝部103は櫛状のリブ102A、102Bの各先端部において180度折り返すように形成され、  
5 端部103aから端部103bまで蛇行しながら連続する形状である。また、流路105の流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部103の内壁面の形状は略半円形状である。さらに、櫛状のリブ102A、102Bの各先端部での流路の折り返しは角部のない丸みをもつものとなっている。そして、金属カバー部材104の原料導入口104aが微細溝部103の端部103aに位置し、ガス排出口104bが微細  
10 溝部103の端部103bに位置するように構成されている。

マイクロリアクター101を構成する金属基板102は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）106を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。これらの金属の中で、特にAlが加工適性や、熱容量、  
15 熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。金属基板102の厚みは、マイクロリアクター101の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部103の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

金属基板102に形成される微細溝部103は、図14に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部103内に担持する触媒Cの量が多くなり、かつ、原料が触媒Cと接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。特に、流路105の流体の流れ方向に沿って内壁面に角部（例えば、流路の方向が変化する個所で、内壁面が折れ曲がっている部位）が存在しないような微細溝部103の形状が好ましい。また、流路105の流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部  
20 103の内壁面の形状は、円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状が好ましい。このような微細溝部103の深さは、例えば、100～1000 $\mu$ m程度の範囲内、幅は100～1000 $\mu$ m程度の範囲内で設定することができ、流路長は30～300mm程度の範囲とすることができる。

本実施形態では、流路105の内壁面に金属酸化膜106が形成されているので、

微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒Cの担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒Cとしては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。

- 5      マイクロリアクター101を構成する金属カバー部材104は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）106を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。これらの金属の中で、特にAlが加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。また、金属カバー部材
- 10      104の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができ、例えば、20～200 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。金属カバー部材104が備える原料導入口104aとガス排出口104bは、金属基板102に形成された微細溝部103の両端部103a、103bに位置するように設けられている。

- 15      金属基板102と金属カバー部材104とが接合されてなる接合体115への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜）106の形成は、接合体115を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜）106厚みは、例えば、5～150 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

- 20      マイクロリアクター101を構成する発熱体107は、吸熱反応である原料の水蒸気改質等に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の材質を使用することができる。この発熱体107は、例えば、幅10～200 $\mu$ m程度の細線を、微細溝部103が形成されている領域に相当する金属基板面102b（金属酸化膜106）上の領域全面に引き回したような形状とすることができる。

- 25      このような発熱体107には、通電用の電極108、108が形成されている。通電用の電極108、108は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができる。

発熱体保護層109は、上記の電極108、108を露出させるための電極開口部109a、109aを有し、発熱体107を覆うように配設されている。この発熱体

保護層109は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層109の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、2～25 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

#### 5 <マイクロリアクターの第6の実施形態>

図15は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図13相当の縦断面図である。図15において、本発明のマイクロリアクター121は、一方の面122aに微細溝部123が形成された金属基板122と、この微細溝部123を覆うように金属基板122の面122aに接合された金属カバー部材124とからなる接合体135を有している。この接合体135の内部には、微細溝部123と金属カバー部材124とで構成された流路125が形成されており、この流路125の内壁面の全面に金属酸化膜126を介して触媒Cが担持されている。上記の金属カバー部材124には、原料導入口124aとガス排出口124bが設けられており、これらは流路125の各端部に位置している。また、接合体135の表面（金属基板122の表面122b）には絶縁膜130が形成されており、この絶縁膜130上に発熱体127が設けられている。この発熱体127には電極128、128が形成され、この電極128、128が露出するような電極開口部129a、129aを有する発熱体保護層129が、発熱体127を覆うように設けられている。

このようなマイクロリアクター121を構成する金属基板122は、Cu、ステンレス、Fe、Al等のベーマイト処理により金属酸化膜の形成が可能な材料を使用することができる。また、金属基板122の厚みは、マイクロリアクター121の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部123の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、50～2000 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

25 金属基板122が有する微細溝部123は、上述の実施形態の微細溝部103と同様とすることができる。

マイクロリアクター121を構成する金属カバー部材124は、Cu、ステンレス、Fe、Al等のベーマイト処理により金属酸化膜の形成が可能な材料を使用することができる。また、金属カバー部材124の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設

定することができ、例えば、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。  
金属カバー部材124が備える原料導入口124aとガス排出口124bは、金属基板122に形成された微細溝部123の両端部に位置するように設けられている。

金属基板122と金属カバー部材124とが接合されてなる接合体135の流路125へのベーマイト処理による金属酸化膜126の形成は、例えば、アルミナゾルのようなベーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを流路125内に流し込み、その後、乾燥させ、ベーマイト被膜を流路内面に固定化させること（ウォッシュコート処理）により行うことができる。このようなベーマイト処理により形成される金属酸化膜126は、酸化アルミニウム薄膜であり、厚みは、例えば、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。

金属基板122の面122bに形成された絶縁膜130は、例えば、ポリイミド、セラミック（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ）等により形成されたものとすることができる。このような絶縁膜130の厚みは、使用する材料の特性等を考慮して適宜設定することができ、例えば、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。

マイクロリアクター121を構成する触媒C、発熱体127、電極128、128、発熱体保護層129は、それぞれマイクロリアクター101を構成する触媒C、発熱体107、電極108、108、発熱体保護層109と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

20 上述のような本発明のマイクロリアクター101、121は、触媒Cが流路105、125の内壁面の全面に担持されていることにより反応面積が拡大され、高い反応効率を得られる。また、金属基板102、122と金属カバー部材104、124を使用しており、これらはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱容量が小さいので、発熱体107、127から担持触媒Cへ高効率で熱が伝達され、  
25 停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効率の高い水素製造用改質器が可能となる。

#### <マイクロリアクターの第7の実施形態>

図16は本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す斜視図であり、図17は図16に示されるマイクロリアクターのB-B線における拡大縦断面図である。図

16 および図17において、本発明のマイクロリアクター141は、一方の面142aに微細溝部143が形成された金属基板142と、一方の面144aに微細溝部145が形成された金属基板144とが、微細溝部143と微細溝部145が対向するように接合された接合体155を有している。この接合体155の内部には、対向する微細溝部143、145で構成された流路146が形成されており、この流路146の内壁面の全面に金属酸化膜147を介して触媒Cが担持されている。また、上記の接合体155の一方の端面には、流路146の両端部が露出しており、それぞれ原料導入口146aとガス排出口146bを構成している。上記の金属酸化膜147は絶縁膜であり、流路146の内壁面の他に、接合体155の表面（金属基板142の表面142b、側面142c、および、金属基板144の表面144b、側面144c）にも形成されている。そして、金属基板142の表面142b上の金属酸化膜147を介して発熱体148が設けられており、発熱体148には電極149、149が形成され、この電極149、149が露出するような電極開口部150a、150aを有する発熱体保護層150が、発熱体148を覆うように設けられている。

図18は、図16に示されるマイクロリアクター141の金属基板142の微細溝部143形成面側と、金属基板144の微細溝部145形成面側とを示す斜視図である。図18に示されるように、微細溝部143は櫛状のリブ142A、142Bの各先端部において180度折り返すように形成され、端部143aから端部143bまで蛇行して連続する形状である。また、微細溝部145も櫛状のリブ144A、144Bの各先端部において180度折り返すように形成され、端部145aから端部145bまで蛇行して連続する形状である。そして、微細溝部143と微細溝部145は、金属基板142、144の接合面に対して対称関係にあるパターン形状である。したがって、金属基板142、144の接合により、微細溝部143の端部143aが微細溝部145の端部145a上に位置し、微細溝部143の端部143bが微細溝部145の端部145b上に位置して、微細溝部143と微細溝部145が完全に対向している。このような微細溝部143、145で構成される流路146は、その流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状が略円形状である。さらに、櫛状のリブ142A、142Bやリブ144A、144Bの各先端部での流路146の折り返しは角部のない丸みをもつものとなっている。そして、微細溝部143の端部1

43aと微細溝部145の端部145aが原料導入口146aをなし、微細溝部143の端部143bと微細溝部145の端部145bがガス排出口146bをなしている。

5 マイクロリアクター141を構成する金属基板142, 144は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）147を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、上述の実施形態の金属基板102と同様のものを使用することができる。また、金属基板142, 144の厚みは、マイクロリアクター141の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部143, 145の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、400～1000  
10  $\mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。

金属基板142, 144に形成される微細溝部143, 145は、図18に示されるような形状に限定されるものではなく、微細溝部143, 145内に担持する触媒Cの量が多くなり、かつ、原料が触媒Cと接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。特に、流路146の流体の流れ方向に沿って内壁面に角部  
15 （例えば、流路の方向が変化する個所で、内壁面が折れ曲がっている部位）が存在しないような微細溝部143, 145の形状が好ましい。また、流体の流れ方向に垂直な断面における微細溝部143, 145の内壁面の形状は、円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状が好ましく、これにより、微細溝部143, 145で構成される流路146の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略円形状となる。  
20 このような微細溝部143, 145の深さは、例えば、100～1000  $\mu\text{m}$ 程度の範囲内、幅は100～1000  $\mu\text{m}$ 程度の範囲内で設定することができ、流路長は30～300mm程度の範囲とすることができる。

本実施形態では、流路146の内壁面に金属酸化膜147が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒Cの担持量が増大するとともに、  
25 安定した触媒担持が可能となる。

触媒Cとしては、従来から水蒸気改質に使用されている公知の触媒を使用することができる。

金属基板142, 144が接合されてなる接合体155への陽極酸化による金属酸化膜（絶縁膜）147の形成は、接合体155を外部電極の陽極に接続した状態で、

陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。金属酸化膜（絶縁膜）147の厚みは、例えば、5～150 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

5 マイクロリアクター141を構成する触媒C、発熱体148、電極149、149、  
発熱体保護層150は、それぞれマイクロリアクター101を構成する触媒C、発熱  
体107、電極108、108、発熱体保護層109と同様とすることができ、ここ  
での説明は省略する。

#### ＜マイクロリアクターの第8の実施形態＞

10 図19は、本発明のマイクロリアクターの他の実施形態を示す図17相当の縦断面  
図である。図19において、本発明のマイクロリアクター161は、一方の面162  
aに微細溝部163が形成された金属基板162と、一方の面164aに微細溝部1  
65が形成された金属基板164とが、微細溝部163と微細溝部165とを対向さ  
せるように接合された接合体175を有している。この接合体175の内部には、対  
向する微細溝部163、165で構成された流路166が形成されており、この流路  
15 166の内壁面の全面に金属酸化膜167を介して触媒Cが担持されている。また、  
上記の接合体175の一方の端面には、流路166の両端部が露出しており、それぞ  
れ原料導入口（図示せず）とガス排出口（図示せず）を構成している。また、接合体  
175の表面（金属基板162の表面162b）には絶縁膜171が形成されており、  
この絶縁膜171上には発熱体168が設けられている。この発熱体168には電極  
20 169、169が形成され、この電極169、169が露出するような電極開口部1  
70a、170aを有する発熱体保護層170が、発熱体168を覆うように設けら  
れている。

このようなマイクロリアクター161を構成する金属基板162、164は、Cu、  
ステンレス、Fe、Al等のベーマイト処理により金属酸化膜の形成が可能な材料を  
25 使用することができる。また、金属基板162、164の厚みは、マイクロリアク  
ター161の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部1  
63、165の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、400～  
1000 $\mu$ m程度の範囲で設定することができる。

金属基板162、164が有する微細溝部163、165は、上述の第3の実施形



態の微細溝部143, 145と同様とすることができる。

金属基板162, 164が接合されてなる接合体175の流路166へのペー  
5 ト処理による金属酸化膜167の形成は、上述の第2の実施形態の接合体135に  
対するペーナイト処理と同様に行うことができる。このペーナイト処理により形成され  
る金属酸化膜167は、酸化アルミニウム薄膜であり、厚みは、例えば、0.5~5.  
0  $\mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。

また、金属基板162の面162bに形成された絶縁膜171は、上述の第2の実  
施形態の絶縁膜130と同様とすることができる。

また、マイクロリアクター161を構成する触媒C、発熱体168、電極169,  
10 169、発熱体保護層170は、それぞれ上述の第1の実施形態のマイクロリアク  
ター101を構成する触媒C、発熱体107、電極108, 108、発熱体保護層10  
9と同様とすることができ、ここでの説明は省略する。

上述のような本発明のマイクロリアクター141, 161では、触媒Cが流路14  
6, 166の内壁面の全面に担持されたことにより反応面積が拡大され、高い反応効  
15 率が得られる。また、金属基板142, 144、および金属基板162, 164を使  
用しており、これらはシリコン基板やセラミックス基板に比べて、熱伝導率が高く熱  
容量が小さいので、発熱体148, 168から担持触媒Cへ高効率で熱が伝達され、  
停止状態から始動したときの立ち上がりが速く、かつ、発熱体への投入電力の利用効  
率の高い水素製造用改質器が可能となる。

20 尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、例えば、原料導入口とガ  
ス排出口の位置は、微細溝部の形状を変えることにより任意の位置にすることができ  
る。

#### <マイクロリアクターの第9の実施形態>

図20は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図21は  
25 図20に示されるマイクロリアクターの1-1線における拡大縦断面図であり、図2  
2は図20に示されるマイクロリアクターの構成部材を離間させた状態を示す斜視図  
である。図20~図22において、本発明のマイクロリアクター201は、3個の単  
位流路部材202a, 202b, 202cが3段の多段状態で連結部材204と固定  
部材206とで連結保持されたものである。また、各単位流路部材202a, 202

b, 202c間には空隙207が設けられている。

単位流路部材202a, 202b, 202cは流路を内部に有し、この流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなすものである。そして、3個の単位流路部材202a, 202b, 202cのうち、単位流路部材202b, 202cは、  
5 流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターである。すなわち、図21に示されるように、各単位流路部材202a, 202b, 202cは、微細溝部212が形成された金属基板211と、微細溝部214が形成された金属基板213とが、微細溝部212と微細溝部214とが対向するように接合され、周囲に金属酸化膜（絶縁層）216が形成された接合体210を有している。この接合体210の内部には、  
10 対向する微細溝部212, 214で構成された流路215が形成されている。そして、単位流路部材（単位マイクロリアクター）202b, 202cでは、流路215の内壁面の全面に金属酸化膜216を介してそれぞれ触媒C1, C2が担持されている。尚、図示例では、流路215の内壁面に触媒を担持していない単位流路部材202aにおいても、接合体210内の流路215の内壁面に金属酸化膜216を有している  
15 が、この金属酸化膜216を有していなくてもよい。

単位流路部材202a, 202b, 202cを構成する上記の接合体210は、図22に示されるように、同一方向に1組の突出部210a, 210bを有している。図23は単位流路部材202aを例とした流路215の状態を説明するための斜視図である。図23に示されるように、流路215は、突出部210aに位置する端部から突出部210bに位置する端部まで蛇行して連続する形状である。そして、突出部210aに位置する流路215の端部が導入口203aをなし、突出部210bに位置する流路215の端部が排出口203bをなしている。具体的には、単位流路部材202a, 単位流路部材（単位マイクロリアクター）202cでは、突出部210aに位置する流路215の端部が導入口203aをなし、突出部210bに位置する流路215の端部が排出口203bをなしている。また、単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bでは、突出部210aに位置する流路215の端部が排出口203bをなし、突出部210bに位置する流路215の端部が導入口203aをなしている。したがって、1段目の単位流路部材から3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）に向けて、突出部210a側では導入口203a、排出口203b、  
20  
25

導入口203aの順に配列され、突出部210b側では排出口203b、導入口203a、排出口203bの順に配列されている。

また、各单位流路部材202a, 202b, 202cを構成する接合体210の一方の面には発熱体217が設けられており、発熱体217には電極218, 218が形成され、この電極218, 218の一部を露出させるように発熱体保護層219が、  
5 発熱体217を覆うように設けられている。図22では、単位流路部材202aの発熱体保護層219を離間させた状態を示している。尚、図示例では、単位マイクロリアクターではない単位流路部材202aにも発熱体217、電極218, 218が設けられているが、単位マイクロリアクターである単位流路部材のみに発熱体217、  
10 電極218, 218を設けるようにしてもよい。

連結部材204は、各单位流路部材202a, 202b, 202cを多段状態で保持するものであり、ブロック体221a, 221bでブロック体221cを挟持するような形状の構造体221を有している。図24は、連結部材204の連結部が形成された面を示す図であり、図25は図24に示される連結部材の断面図であって、図  
15 25AはII-II線における断面図、図25BはIII-III線における断面図である。図24および図25に示されるように、ブロック体221a, 221bの一方の面には、各单位流路部材202a, 202b, 202cを、導入口203aや排出口203bが位置する接合体210の突出部210a, 210bにて密着させて保持するための複数の連結部222が設けられている。また、ブロック体221aの反対面には原料  
20 導入口223が、ブロック体221bの反対面にはガス排出口224が、それぞれ設けられている。

ブロック体221aに設けられている連結部222は、原料導入口223と内部流路226にて接続された導入連結部222aと、内部連通路225aで相互に接続された1組の段移行連結部222d, 222eとからなり、これらが一列に配列されて  
25 いる。また、ブロック体221bに設けられている連結部222は、内部連通路225bで相互に接続された1組の段移行連結部222b, 222cと、ガス排出口224と内部流路227にて接続された排出連結部222fとからなり、これらが一列に配列されている。そして、各連結部222(222a, 222b, 222c, 222d, 222e, 222f)内には、各单位流路部材202a, 202b, 202c

を構成する接合体210の突出部210a, 210bを気密、液密状態で密着保持するためのパッキン228が配設されている。尚、各連結体222の寸法は、連結保持する単位流路部材の突出部210a, 210bの形状に対応させて適宜設定する。

上記の連結部材204は、導入連結部222aと段移行連結部222bに1段目の  
5 単位流路部材202aの突出部210aと突出部210bをそれぞれ挿入して密着保持し、段移行連結部222cと222dに2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bの突出部210bと突出部210aをそれぞれ挿入して密着保持し、段移行連結部222eと排出連結部222fに3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202cの突出部210aと突出部210bをそれぞれ挿入して密着保持している。尚、上記のパッキン228は、連結部材204による各単位流路部材2  
10 02a, 202b, 202cの密着保持をより確実なものとするためのものであり、例えば、Oリング、シリコンラバー等の弾力性を有する材料からなるものとすることができる。また、連結部材204による各単位流路部材202a, 202b, 202cの密着保持をより確実なものとするために、突出部210aと突出部210bの周  
15 囲にシリコンラバー等の弾力性を有する補助部材を設けてもよい。

固定部材206は、上記の連結部材204により多段状態で保持された各単位流路部材202a, 202b, 202cの他の端部を固定するものであり、枠体231と、この枠体231内を3段に仕切るための仕切り部材232a, 232bとを備えている。この固定部材206は、仕切り部材232a, 232bで仕切られた収納空間2  
20 33a, 233b, 233cに、各単位流路部材202a, 202b, 202cの端部を挿入するように配置することによって、多段状態で固定保持することができる。

上述のようなマイクロリアクター201では、連結部材204の原料導入口223から導入された原料は、内部流路226を通過して、導入連結部222aから1段目の単位流路部材202aの導入口203aに達する。そして、単位流路部材202a  
25 の流路215内で所望の原料混合が行われた後、排出口203bから段移行連結部222b、内部連通路225bを経由して段移行連結部222cから2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bの導入口203aに達する。そして、単位マイクロリアクター202bの触媒C1が担持された流路215内を通過した後、排出口203bから段移行連結部222d、内部連通路225aを経由して段移行連結

部222eへ送られ、3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202cの導入口203aに達する。そして、単位マイクロリアクター202cの触媒C2が担持された流路215内を通過した後、排出口203bから排出連結部222f、内部流路227を通過してガス排出口224に達する。

- 5 上述のマイクロリアクター201では、各単位流路部材202a、202b、202cにそれぞれ発熱体217が配設され、各単位流路部材間には空隙207が存在しているので、各単位流路部材間での熱の不要な伝導が防止され、単位マイクロリアクター202b、202cにおいてそれぞれ最適な温度設定が可能とされている。

- 10 また、本発明では、例えば、図26に示されるように、発熱体217を有する単位マイクロリアクターを2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bのみとし、1段目の単位流路部材202a'と3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202c'は発熱体217を備えないものであってもよい。そして、1段目の単位流路部材202a'と2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bとの間には断熱用の空隙207を設け、2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bと3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202c'の間には、断熱材208を介在させたものとしてもよい。断熱材208としては、例えば、ガラスウール、セラミックス基板等を使用することができる。

- 20 また、連結部材204の原料導入口223とガス排出口224との位置関係は、図示例のものに限定されず、例えば、内部流路227を曲げて形成することにより、原料導入口223とガス排出口224とを同じ高さに配設してもよい。

- 25 上述のマイクロリアクター201は、3個の単位流路部材のうち、2個を単位マイクロリアクターとした3段構造であるが、本発明では、単位流路部材の個数は2個、あるいは4個以上であってもよく、また、単位流路部材のうち単位マイクロリアクターとする個数に特に制限はない。そして、単位流路部材の段数に応じて連結部材4の段移行連結部の数を設定する。すなわち、本発明では、 $n$ （ $n$ は2以上の整数）個の単位流路部材を有する場合、連結部材の連結部のうち、相互に内部連通路で接続された段移行連結部を（ $n-1$ ）組み設けることができる。そして、1段目の単位流路部材は、導入口を導入連結部に、排出口を段移行連結部に、それぞれ連結保持し、2段目から（ $n-1$ ）段目の単位流路部材については、導入口を前段の段移行連結部と内

部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を別の組みの段移行連結部に、それぞれ連結保持し、 $n$ 段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を排出連結部に、それぞれ連結保持することにより、本発明のマイクロリアクターを構成することができる。

5      ここで、上述のマイクロリアクター201を構成する各部材について説明する。

まず、単位流路部材202a, 202b, 202cを構成する部材について説明する。接合体210を構成する金属基板211, 213は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）216を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、  
10   Hf等を挙げることができる。これらの金属の中で、特にAlが加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。また、接合体210を構成する金属基板211, 213として、Cu、ステンレス、Fe、Al等のベーマイト処理により金属酸化膜216の形成が可能な材料を使用することもできる。この場合、金属基板211, 213の周囲に存在する金属酸化膜216は、同様にベーマイト処  
15   理により形成してもよく、あるいは、絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法や、スパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法によりポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等を形成してもよい。

金属基板211, 213の厚みは、単位流路部材202a, 202b, 202cの大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部212, 21  
20   4の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、 $400 \sim 1000 \mu m$ 程度の範囲で設定することができる。

金属基板211, 213に形成される微細溝部212, 214は、図示された形状に限定されるものではなく、微細溝部212, 214内に担持する触媒の量が多くなり、かつ、原料が触媒と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。微細溝部212, 214の深さは、例えば、 $100 \sim 1000 \mu m$ 程度の範囲  
25   内、幅は $100 \sim 1000 \mu m$ 程度の範囲内で設定することができ、流路長は $30 \sim 300 mm$ 程度の範囲とすることができる。

本実施形態では、流路215の内壁面に金属酸化膜216が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒C1、C2の担持量が増大すると

ともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒C1、C2としては、従来から水素製造に使用されている公知の触媒を使用することができる。例えば、1段目の単位流路部材202aにて原料の混合、気化が行われ、2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bが混合気体の改質、  
5 3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）202cが改質気体からの不純物除去を行う場合、触媒C1としてCu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等、触媒C2としてPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を使用することができる。

発熱体217は、各単位流路部材（単位マイクロリアクター）で必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の材質を使用することができる。この発熱体217  
10 は、例えば、幅10～200μm程度の細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する接合体210上の領域全面に引き回したような形状とすることができる。

このような発熱体217には、通電用の電極218、218が形成されている。通電用の電極218、218は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて  
15 形成することができる。

発熱体保護層219は、上記の電極218、218の一部を露出させ、発熱体217を覆うように配設されている。この発熱体保護層219は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層219の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、2  
20 ～25μm程度の範囲で設定することができる。

また、連結部材204の材質は、ステンレス、Al、Fe、Cu等とすることができる。機械加工および拡散接合やろう付け等を用いて所望の構造体形状とすることができる。例えば、連結部材4をなす構造体221を、図25A、Bに示されるように、5本の一点鎖線L1～L5で分割した6個の部材からなるものとする  
25 ことができる。そして、6個の部材において、予め一方の面に連結部222、内部連通路225a、225b、内部流路226、227等を構成するための溝部や貫通孔を形成する。そして、これらの6個の部材を所定の順に拡散接合して一体化することにより、連結部材204を形成することができる。

また、パッキン228は、従来公知の種々の材質からなるOリング、シリコンラバ

一等を用いることができる。

また、固定部材206の材質は、連結部材204と同様のものを挙げることができる。

尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

例えば、単位流路部材202a, 202b, 202cの構造は、触媒を担持することが可能な流路を内部に有し、この流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなすものであれば、特に制限はない。したがって、図27Aに示されるように、単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bとして、一方の面に微細溝部243が形成された金属基板242と、微細溝部243を覆うように金属基板242に接合された金属カバー部材244と、周囲に金属酸化膜246を備えた接合体241を有するものでもよい。接合体241の内部には、微細溝部243と金属カバー部材244とで構成された流路245が形成されており、この流路245の内壁面の全面に金属酸化膜246を介して触媒C1が担持されている。また、図27Bに示されるように、単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bとして、金属酸化膜256を介して触媒C1が担持された微細溝部253が一方の面に形成されている金属基板252と、微細溝部253を覆うように金属基板252に接合された金属カバー部材254からなる接合体251を有するものでもよい。接合体251の内部には、微細溝部253と金属カバー部材254とで構成された流路255が形成されており、また、金属基板252の周囲には金属酸化膜（絶縁膜）256が形成されている。

次に、上述の接合体210を備えた単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bを例に、図28を参照しながら作製方法について説明する。

図28において、金属基板211の一方の面に微細溝部212を形成し、金属基板213の一方の面に微細溝部214を形成する（図28A）。この微細溝部212, 214は、金属基板211, 213に所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウェットエッチングにより形成することができ、マイクロマシンによる加工を不要とすることができる。

次に、金属基板211, 213を、微細溝部212と微細溝部214とが対向するように接合して接合体210を形成する（図28B）。これにより、微細溝部212



と微細溝部214が対向して流路215が形成される。上記の金属基板211, 213の接合は、例えば、拡散接合やろう付け等により行うことができる。

次に、接合体210を陽極酸化して、流路215内壁面を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜）216を形成して単位流路部材202bとする（図28C）。この金属酸化膜（絶縁膜）216の形成は、接合体210を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。尚、金属基板211, 213として、陽極酸化が不可能でベーマイト処理が可能な金属材料を用いた場合には、ベーマイト処理により金属酸化膜216を形成する。

次に、単位流路部材202bの流路215の内壁面の全面に金属酸化膜（絶縁膜）216を介して触媒C1を担持させて単位マイクロリアクター202bとする（図28D）。金属酸化膜（絶縁膜）216上への触媒C1の担持は、例えば、触媒懸濁液を接合体210の流路215内に流して充填し、あるいは、触媒懸濁液内に接合体210を浸漬し、その後、触媒懸濁液を流路215から抜いて乾燥することにより行うことができる。

尚、金属基板211, 213に微細溝部212, 214を形成した後、金属基板211, 213に陽極酸化を施して金属酸化膜を形成し、次に、接合面となる面に存在する金属酸化膜を研磨除去した後、金属基板211, 213を接合し、次いで、触媒C1を金属酸化膜に担持させてもよい。

次いで、金属基板211側の金属酸化膜（絶縁膜）216上に発熱体を設け、さらに、通電用の電極を形成し、発熱体保護層を発熱体上に形成して、単位マイクロリアクター202bを得ることができる。

発熱体の形成方法としては、上述の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上述の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法、上述の材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法等を挙げることができる。また、通電用の電極は、例えば、上述の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。また、発熱体保護層は、例えば、上述の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により所定のパターンで形成することができる。

上記のように、流路215を備えた接合体210が形成された後に触媒C1を担持させて単位マイクロリアクター202bとすることにより、接合工程における熱による触媒の失活のおそれがなく、触媒の選択幅が広がる。また、金属酸化膜（絶縁膜）216を形成工程まで完了させた複数の単位流路部材を準備しておくことにより、  
5 所望の触媒を担持させるだけで要求される機能を備えた単位マイクロリアクターとすることができる。

尚、上述の接合体241を備えた単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bは、上記の作製例において、金属基板213に代えて、金属カバー部材244を金属基板211に接合することにより、同様に作製することができる。

10 次に、上述の接合体251を備えた単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bを例に、図29を参照しながら作製方法について説明する。

図29において、まず、金属基板252の一方の面に微細溝部253を形成する（図29A）。この微細溝部253の形成は、上記の微細溝部212、214の形成と同様に行うことができる。

15 次に、金属基板252を陽極酸化して微細溝部253内部を含む全面に金属酸化膜256を形成する（図29B）。尚、金属基板252として、陽極酸化が不可能でペーマイト処理が可能な金属材料を用いた場合には、ペーマイト処理により金属酸化膜256を形成する。

20 次いで、微細溝部253内に触媒C1を担持させる（図29C）。この触媒担持は、微細溝部253が形成されている金属基板252の面を所望の触媒懸濁液に浸漬し、乾燥することにより行うことができる。

次に、金属基板252の微細溝部253形成面側を研磨して、金属カバー部材254との接合面となる面を露出させる（図29D）。その後、金属基板252と金属カバー部材254とを接合して接合体251を形成する（図29E）。この接合により、  
25 接合体251内には流路255が形成される。

次いで、金属基板252の金属酸化膜（絶縁膜）256上に発熱体を設け、さらに、通電用の電極を形成し、発熱体保護層を発熱体上に形成して、単位流路部材（単位マイクロリアクター）202bを得ることができる。

尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

[マイクロリアクターの製造方法]

次に、本発明のマイクロリアクターの製造方法について説明する。

<製造方法の第1の実施形態>

- 5 図30および図31は本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図30、図31では、上述のマイクロリアクター1を例にして説明する。本発明の製造方法では、まず、金属基板2の一方の面2aに微細溝部3を形成する(図30A)。この微細溝部3は、金属基板2の面2aに所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウエットエッチングにより櫛状のリブ2A、2Bを残すように金属基板2をエッチングして形成することができ、マイクロマシーンによる加工を不要とすることができる。使用する金属基板2の材質は、次の陽極酸化工程で陽極酸化が可能なAl、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。

- 15 次に、微細溝部3を形成した金属基板2を陽極酸化して、微細溝部3内部を含む全面に金属酸化膜(絶縁膜4)を形成する(図30B)。この金属酸化膜(絶縁膜4)の形成は、金属基板2を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。

- 次いで、微細溝部3が形成されていない金属基板2の面2bの金属酸化膜(絶縁膜4)上に発熱体5を設け、さらに、通電用の電極6、6を形成する(図30C)。発熱体5は、カーボンペースト、ニクロム(Ni-Cr合金)、W、Mo等の材質を使用して形成することができる。発熱体5の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法等を挙げることができる。

また、通電用の電極6、6は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

次に、電極6、6が露出するように発熱体保護層7を発熱体5上に形成する（図30D）。発熱体保護層7は、ポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部7a、7aを有するパターンで形成することができる。

- 5 次いで、微細溝部3内に触媒Cを担持させる（図31A）。この触媒担持は、金属基板2の微細溝部3が形成されている面2aを、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板2を研磨して金属基板2の面2aを露出させ（図31B）、その後、カバー部材8を金属基板面2aに接合して本発明のマイクロリアクター1を得ることができる（図31C）。カバー部材8は、Al合金、Cu合金、ステンレス材料等を使用することができる。このカバー部材8の金属基板面2aへの接合は、例えば、拡散接合、ろう付け等により行うことができる。尚、この接合の際、カバー部材8に設けられている原料導入口8aとガス排出口8bが、金属基板2に形成された微細溝部3の流路の両端部に一致するように位置合わせをする。

- 15 また、本発明の製造方法では、発熱体5、電極6、6、発熱体保護層7の形成は、金属基板2とカバー部材8の接合後に行なってもよい。

#### <製造方法の第2の実施形態>

図32および図33は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

- 20 図32、図33では、上述のマイクロリアクター1'を例にして説明する。本発明の製造方法では、まず、金属基板2'の一方の面2'aに微細溝部3を形成する（図32A）。金属基板2'は、Al基板、Cu基板、ステンレス基板等のいずれかを使用することができる。この微細溝部3の形成は、上述の金属基板2への微細溝部3の形成と同様にして行うことができる。

- 25 次に、微細溝部3が形成されていない金属基板2'の面2'b上に絶縁膜4'を形成する（図32B）。この絶縁膜4'は、例えば、ポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等を用いて形成することができる。絶縁膜4'の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形

成し、硬化させることにより行うことができる。

次いで、絶縁膜4'上に発熱体5を設け、さらに、通電用の電極6, 6を形成する(図3 2 C)。このような発熱体5、電極6, 6の形成は、上述のマイクロリアクター1の製造方法と同様に行うことができる。

- 5 次、電極6, 6が露出するように発熱体保護層7を発熱体5上に形成する(図3 2 D)。この発熱体保護層7の形成は、上述のマイクロリアクター1の製造方法と同様に行うことができる。

- 10 次いで、微細溝部3内に触媒Cを担持させる(図3 3 A)。この触媒担持は、金属基板2'の微細溝部3が形成されている面2' aを、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板2'を研磨して金属基板面2' aを露出させ(図3 3 B)、その後、カバー部材8を金属基板面2' aに接合して本発明のマイクロリアクター1'を得ることができる(図3 3 C)。このカバー部材8の接合は、上述のマイクロリアクター1の製造方法と同様に行うことができる。

- 15 このような本発明のマイクロリアクター製造方法では、金属基板を使用するので、微細溝部の形成でマイクロマシーン加工を行う必要がなく、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行うことができ、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。

- 20 また、本発明の製造方法では、絶縁膜4'、発熱体5、電極6, 6、発熱体保護層7の形成は、金属基板2'とカバー部材8の接合後に行なってもよい。

#### <製造方法の第3の実施形態>

図3 4乃至図3 8は、上述のマイクロリアクター11を例とした本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。尚、各図は図6、図7に相当する位置での断面形状で示している。

- 25 本発明の製造方法では、まず、金属基板12の一方の面12 aに微細溝部3を形成するとともに、貫通孔19を形成する(図3 4 A、図3 4 B)。この微細溝部13は、金属基板12の面12 aに微細溝部13に対応した所定の開口パターンを有するレジストを形成し、金属基板12の面12 bに貫通孔19を形成するための開口パターンを有するレジストを形成する。そして、このレジストをマスクとしてウエットエッチ

ングにより櫛状のリブ12A、12Bを残すように面12a側から金属基板12をハーフエッチングして微細溝部13を形成し、同時に両面エッチングによって貫通孔19を形成することができる。したがって、マイクロマシニングによる加工は不要となる。

使用する金属基板12の材質は、次の陽極酸化工程で陽極酸化が可能なAl、Si、  
5 Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。

次に、微細溝部13と貫通孔19を形成した金属基板12を陽極酸化して、微細溝部13内部と貫通孔19内部を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜14）を形成する（図34C、図34D）。この金属酸化膜（絶縁膜14）の形成は、金属基板12を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電すること  
10 により行うことができる。

次いで、微細溝部13が形成されていない金属基板12の面12bの金属酸化膜（絶縁膜14）上に、貫通孔19を塞がないように発熱体15を設け、さらに、通電用の電極16、16を形成する（図35A、図35B）。発熱体15は、カーボンペースト、ニクロム（Ni-Cr合金）、W、Mo等の材質を使用して形成することが  
15 できる。発熱体15の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターニングする方法等を挙げることができる。

20 また、通電用の電極16、16は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

次に、電極16、16と貫通孔19が露出するように発熱体保護層17を発熱体15上に形成する（図35C、図35D）。発熱体保護層17は、ポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料  
25 を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部17a、17aと開口部17bを有するパターンで形成することができる。

次いで、微細溝部13内に触媒C1を担持させる（図36A、図36B）。この触媒担持は、金属基板12の微細溝部13が形成されている面12aを、所望の触媒溶

液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板12を研磨して、金属基板22との接合面となる金属基板12の面12aを露出させる（図36C、図36D）。

一方、上記の金属基板12と同様に、金属基板22の一方の面22aに微細溝部23を形成するとともに、貫通孔29を形成する（図37A、図37B）。次いで、微細溝部23と貫通孔29を形成した金属基板22を陽極酸化して、微細溝部23内部と貫通孔29内部を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜24）を形成する（図37C、図37D）。

次いで、微細溝部23内に触媒C2を担持させる（図38A、図38B）。この触媒担持は、金属基板22の微細溝部23が形成されている面22aを、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板22の両面を研磨して、カバー部材28との接合面となる金属基板22の面22aと、金属基板12との接合面となる金属基板22の面22bを露出させる（図38C、図38D）。

次いで、上述の金属基板12の面12aと金属基板22の面22bとを接合し、さらに、カバー部材28を金属基板面22aに接合して本発明のマイクロリアクター11を得ることができる。カバー部材28は、Al合金、Cu合金、ステンレス材料等を使用することができる。金属基板12と金属基板22の接合、および、金属基板22とカバー部材28との接合は、例えば、拡散接合、ろう付け等により行うことができる。尚、この接合の際、金属基板22の貫通孔29が金属基板12に形成された微細溝部13の流路の端部13bに一致し、カバー部材28に設けられているガス排出口28aが、金属基板22に形成された微細溝部23の流路の端部23bに一致するように位置合わせをする。

また、本発明の製造方法では、次のような工程としてもよい。まず、上述の金属基板12、金属基板22、カバー部材28の接合を行なう。その後、金属基板12の面12b上の金属酸化膜（絶縁膜）14に、発熱体15、電極16、16、発熱体保護層17を形成してもよい。

#### <製造方法の第4の実施形態>

図39および図40は、上述のマイクロリアクター11'を例とした本発明のマイ

クロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図39および図40において、本発明の製造方法では、まず、金属基板12'の一方の面12'aに微細溝部13と貫通孔19（図示せず）を形成する（図39A）。金属基板12'は、Al基板、Cu基板、ステンレス基板等のいずれかを使用することができる。この微細溝部13と貫通孔19の形成は、上述の金属基板12への微細溝部13と貫通孔19の形成と同様に行うことができる。

次に、微細溝部13が形成されていない金属基板12'の面12'b上に、貫通孔19（図示せず）を塞がないように絶縁膜14'を形成する（図39B）。この絶縁膜14'は、例えば、ポリイミド、セラミック（ $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）等を用いて形成することができる。絶縁膜14'の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形成し、硬化させることにより行うことができる。

次いで、絶縁膜14'上に発熱体15を設け、さらに、通電用の電極16、16を形成する（図39C）。このような発熱体15、電極16、16の形成は、上述のマイクロリアクター11の製造方法と同様に行うことができる。

次に、電極16、16と貫通孔19（図示せず）が露出するように発熱体保護層17を発熱体15上に形成する（図39D）。この発熱体保護層17の形成は、上述のマイクロリアクター11の製造方法と同様に行うことができる。

次いで、微細溝部13内に触媒C1を担持させる（図40A）。この触媒担持は、金属基板12'の微細溝部13が形成されている面12'aを、所望の触媒溶液内に浸漬して行うことができる。

次に、金属基板12'を研磨して、金属基板22'と接合される金属基板面12'aを露出させる（図40B）。

一方、上記の金属基板12'と同様に、金属基板22'の一方の面22'aに微細溝部23を形成するとともに、貫通孔29（図示せず）を形成し、次いで、微細溝部23内に触媒C2を担持させ、金属基板22'を研磨して、カバー部材28との接合面となる金属基板22'の面22'aと、金属基板12'との接合面となる金属基板22'の面22'bを露出させる（図40C）。



次いで、上述の金属基板12'の面12'aと金属基板22'の面22'bとを接合し、さらに、カバー部材28を金属基板面22'aに接合して本発明のマイクロリアクター11'を得ることができる(図40D)。この金属基板12'と金属基板22'との接合、および、金属基板22'とカバー部材28との接合は、上述のマイクロリアクター11の製造方法と同様に行うことができる。

このような本発明のマイクロリアクター製造方法では、金属基板を使用するので、微細溝部の形成でマイクロマシーン加工を行う必要がなく、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行うことができ、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。

また、本発明の製造方法では、絶縁膜14'上への発熱体15、電極16、16、発熱体保護層17の形成を、金属基板12'と金属基板22'とカバー部材28の接合後に行なってもよい。

#### <製造方法の第5の実施形態>

図41および図42は本発明のマイクロリアクター製造方法の一実施形態を説明するための工程図である。

図41、図42では、上述のマイクロリアクター101を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板102の一方の面102aに微細溝部103を形成する(図41A)。この微細溝部103は、金属基板102の面102aに所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウェットエッチングにより櫛状のリブ102A、102Bを残すように金属基板102をエッチングして形成することができ、マイクロマシーンによる加工を不要とすることができる。形成される微細溝部103は、断面が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状が好ましく、また、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないものが好ましい。このような形状とすることにより、後工程の触媒担持工程において角部に触媒が堆積することが防止され、均一な触媒担持が可能となる。使用する金属基板102の材質は、次の表面処理工程で陽極酸化により金属酸化膜の形成が可能なAl、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。

次に、接合工程において、金属カバー部材4を金属基板面102aに接合して接合

体115を形成する(図41B)。金属カバー部材104の材質も、次の表面処理工程で陽極酸化により金属酸化膜の形成が可能なAl、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を使用することができる。この金属カバー部材104の金属基板面102aへの接合は、例えば、拡散接合、ろう付け等により行うことができる。この接合の際、金属カバー部材104に設けられている原料導入口104aとガス排出口104bが、金属基板102に形成された微細溝部103の流路の両端部に一致するように位置合わせをする。このように形成した接合体115には、微細溝部103が金属カバー部材104で覆われて流路105が形成されている。

次に、表面処理工程において、接合体115を陽極酸化して、流路105内壁面を含む全面に金属酸化膜(絶縁膜)106を形成する(図41C)。この金属酸化膜(絶縁膜)106の形成は、接合体115を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。

次いで、触媒担持工程において、流路105の内壁面の全面に金属酸化膜(絶縁膜)106を介して触媒Cを担持する(図42A)。金属酸化膜(絶縁膜)106上への触媒Cの担持は、例えば、触媒懸濁液を接合体115の流路105内に流して充填し、あるいは、触媒懸濁液内に接合体115を浸漬し、その後、触媒懸濁液を流路105から抜いて乾燥することにより行うことができる。この触媒担持工程では、上述のように、微細溝部3の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路105内にほとんど存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。尚、上記の乾燥時に、振動あるいは回転を接合体115に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

次いで、金属基板102の面102b側の金属酸化膜(絶縁膜)106上に発熱体107を設け、さらに、通電用の電極108、108を形成する(図42B)。発熱体107は、カーボンペースト、ニクロム(Ni-Cr合金)、W、Mo等の材質を使用して形成することができる。発熱体107の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等により

パターンニングする方法等を挙げることができる。

また、通電用の電極108、108は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

5      次いで、電極108、108が露出するように発熱体保護層109を発熱体107上に形成する（図42C）。発熱体保護層109は、ポリイミド、セラミック（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ）等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部109a、109aを有するパターンで形成することができる。

10      また、本発明の製造方法では、次のような工程としてもよい。まず、微細溝部103を形成した金属基板102に陽極酸化を施して全面に金属酸化膜（絶縁膜）106を形成する。次に、接合面となる面102aに存在する金属酸化膜106を研磨して除去した後、金属基板102とカバー部材104を接合する。その後、流路105の内壁面である金属酸化膜106に触媒Cを担持させる。

15      ＜製造方法の第6の実施形態＞

図43および図44は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図43、図44では、上述のマイクロリアクター121を例にして説明する。

20      本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板122の一方の面122aに微細溝部123を形成する（図43A）。使用する金属基板122は、後工程の表面処理工程においてベーマイト処理による金属酸化膜の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することができる。また、微細溝部123の形成は、上述の実施形態における金属基板102への微細溝部103の形成と同様にして行うことができる。

25      次に、接合工程において、微細溝部123が形成されていない金属基板122の面122b上に絶縁膜130を形成した後、微細溝部123が形成されている金属基板面122aに金属カバー部材124を接合して接合体135を形成する（図43B）。

絶縁膜130は、例えば、ポリイミド、セラミック（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ ）等を用いて形成することができる。絶縁膜130の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有す

るペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形成し、硬化させることにより行うことができる。尚、絶縁膜130の形成を金属基板122と金属カバー部材124との接合後に行ってもよい。

- 5 金属カバー部材124の材質は、次の表面処理工程においてベーマイト処理による金属酸化膜の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することができる。この金属カバー部材124の金属基板面122aへの接合は、例えば、拡散接合、ろう付け等により行うことができる。この接合の際、金属カバー部材124に設けられている原料導入口124aとガス排出口124bが、金属基板12
- 10 2に形成された微細溝部123の流路の両端部に一致するように位置合わせをする。このように形成した接合体135には、微細溝部123が金属カバー部材124で覆われて流路125が形成されている。

- 次に、表面処理工程において、接合体135の流路125の内壁面に金属酸化膜126を形成する（図43C）。この金属酸化膜126の形成はベーマイト処理により
- 15 行うことができ、例えば、アルミナゾルのようなベーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを流路125内に流し込み、その後、乾燥させ、ベーマイト被膜を流路内面に固定化させること（ウォッシュコート処理）により行うことができる。

- 次いで、触媒担持工程において、流路125の内壁面の全面に金属酸化膜126を
- 20 介して触媒Cを担持する（図44A）。金属酸化膜126上への触媒Cの担持は、上述の実施形態における触媒担持工程と同様にして行うことができる。本実施形態においても、微細溝部123の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路125内にほとんど存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。
- 25 また、乾燥時に、振動あるいは回転を接合体135に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

次いで、金属基板122の面122b側の絶縁膜130上に発熱体127を設け、さらに、通電用の電極128、128を形成する（図44B）。その後、電極128、128が露出するように発熱体保護層129を発熱体127上に形成する（図42

C)。発熱体127、電極128、128、発熱体保護層129の材質、形成方法は、上述の実施形態と同様とすることができる。

また、本発明の製造方法では、次のような工程としてもよい。まず、微細溝部123を形成した金属基板122に陽極酸化を施して全面に金属酸化膜（絶縁膜）126を形成する。次に、接合面となる面122aに存在する金属酸化膜126を研磨して除去する。その後、金属基板122とカバー部材124を接合する。次いで、流路125の内壁面である金属酸化膜126に触媒Cを担持させる。そして、金属基板122の面122b上に絶縁膜130を形成し、この絶縁膜130上に、発熱体127、電極128、128、発熱体保護層129を形成する。

#### 10 <製造方法の第7の実施形態>

図45および図46は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図45、図46では、上述のマイクロリアクター141を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板142の一方の面142aに微細溝部143を形成し、金属基板144の一方の面144aに微細溝部145を形成する（図45A）。この微細溝部143、145は、金属基板142、144の面142a、144aに所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウエットエッチングにより櫛状のリブ142A、142B、リブ144A、144Bを残すように金属基板142、144をエッチングして形成することができ、マイクロマシーンによる加工を不要とすることができる。

金属基板142、144は、形成される微細溝部143と微細溝部145のパターン形状が、金属基板142、144の接合面（142a、144a）に対して対称関係にある1組の金属基板をなす。また、微細溝部143、145は、断面が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状が好ましく、また、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないもの（櫛状のリブ142A、142Bやリブ144A、144Bの各先端部での折り返し部位は角部がなく丸みをもつもの）が好ましい。このような形状とすることにより、後工程の触媒担持工程において角部に触媒が堆積することが防止され、均一な触媒担持が可能となる。使用する金属基板142、144の材質は、次の表面処理工程で陽極酸化により金属酸化膜の形成が可能なAl、Si、Ta、

Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf等を挙げることができる。

次に、接合工程において、1組の金属基板142、144を、微細溝部143と微細溝部145とが対向するように、面142a、144aで接合して接合体155を形成する(図45B)。

- 5      上記のように、微細溝部143と微細溝部145は、金属基板142、144の接合面(142a、144a)に対して対称関係にあるパターン形状であるため、金属基板142、144の接合により、微細溝部143と微細溝部145が完全に対向して流路146が形成される。この流路146の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略円形状である。上記の金属基板142、144の接合は、例えば、  
10      拡散接合、ロウ付け等により行うことができる。

次に、表面処理工程において、接合体155を陽極酸化して、流路146内壁面を含む全面に金属酸化膜(絶縁膜)147を形成する(図45C)。この金属酸化膜(絶縁膜)147の形成は、接合体155を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。

- 15      次いで、触媒担持工程において、流路146の内壁面の全面に金属酸化膜(絶縁膜)147を介して触媒Cを担持する(図46A)。金属酸化膜(絶縁膜)147上への触媒Cの担持は、例えば、触媒懸濁液を接合体155の流路146内に流して充填し、あるいは、触媒懸濁液内に接合体155を浸漬し、その後、触媒懸濁液を流路146から抜いて乾燥することにより行うことができる。この触媒担持工程では、上  
20      述のように、微細溝部143、145の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路146内に存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。尚、上記の乾燥時に、振動あるいは回転を接合体155に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。

- 25      次いで、金属基板142の面142b側の金属酸化膜(絶縁膜)147上に発熱体148を設け、さらに、通電用の電極149、149を形成する(図46B)。発熱体148は、カーボンペースト、ニクロム(Ni-Cr合金)、W、Mo等の材質を使用して形成することができる。発熱体148の形成方法としては、上記の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上記の材料を含有する

ペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法、上記材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法等を挙げることができる。

また、通電用の電極149, 149は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができ、例えば、上記の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。

次いで、電極149, 149が露出するように発熱体保護層150を発熱体148上に形成する(図46C)。発熱体保護層150は、ポリイミド、セラミック( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ )等の材料を用いて形成することができ、例えば、上記材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により電極開口部150a, 150aを有するパターンで形成することができる。

また、本発明の製造方法では、次のような工程としてもよい。まず、微細溝部143, 145を形成した金属基板142, 144に陽極酸化を施して全面に金属酸化膜(絶縁膜)147を形成する。次に、接合面となる面142a, 144aに存在する金属酸化膜147を研磨して除去する。その後、金属基板142と金属基板144を接合する。次いで、流路146の内壁面である金属酸化膜147に触媒Cを担持させる。

#### <製造方法の第8の実施形態>

図47および図48は本発明のマイクロリアクター製造方法の他の実施形態を説明するための工程図である。

図47、図48では、上述のマイクロリアクター161を例にして説明する。

本発明の製造方法では、まず、溝部形成工程において、金属基板162の一方の面162aに微細溝部163を形成し、金属基板164の一方の面164aに微細溝部165を形成する(図47A)。この微細溝部163, 165の形成は、上述の第3の実施形態における金属基板142, 144への微細溝部143, 145の形成と同様にして行うことができる。また、使用する金属基板162, 164は、後工程の表面処理工程においてパーマイト処理による金属酸化膜の形成が可能な材料、例えば、Cu、ステンレス、Fe、Al等を使用することができる。

次に、接合工程において、微細溝部163が形成されていない金属基板162の面

162b上に絶縁膜171を形成した後、1組の金属基板162、164を、微細溝部163と微細溝部165とが対向するように、面162a、164aで接合して接合体175を形成する(図47B)。

絶縁膜171は、例えば、ポリイミド、セラミック( $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ )等を用いて形成することができる。絶縁膜171の形成は、例えば、上記の絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法により、あるいは、上記絶縁材料を用いたスパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により薄膜を形成し、硬化させることにより行うことができる。尚、絶縁膜171の形成は、金属基板162、164の接合後に行ってもよい。

上記の金属基板162、164の接合は、例えば、拡散接合、ろう付け等により行うことができる。この接合において、微細溝部163と微細溝部165は、金属基板162、164の接合面(162a、164a)に対して対称関係にあるパターン形状であるため、微細溝部163と微細溝部165が完全に対向して流路166が形成され、この流路166の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略円形状となる。

次に、表面処理工程において、接合体175の流路166の内壁面に金属酸化膜167を形成する(図47C)。この金属酸化膜167の形成は、ベーマイト処理により行うことができ、例えば、アルミナゾルのようなベーマイトアルミナが分散されている状態の懸濁液を用い、この懸濁液の粘度を十分に低下させたものを流路166内に流し込み、その後、乾燥させ、ベーマイト被膜を流路内面に固定化させること(ウォッシュコート処理)により行うことができる。

次いで、触媒担持工程において、流路166の内壁面の全面に金属酸化膜167を介して触媒Cを担持する(図48A)。金属酸化膜167上への触媒Cの担持は、上述の第3の実施形態における触媒担持工程と同様にして行うことができる。本実施形態でも、微細溝部163、165の断面形状が円弧形状ないし半円形状、あるいは、U字形状であり、流体の流れ方向に沿った壁面に角部が存在しない場合、触媒が堆積し易い角部が流路166内に存在しないことになり、均一な触媒担持が可能となる。また、乾燥時に、振動あるいは回転を接合体175に与えることにより、より均一な触媒担持が可能となる。



次いで、金属基板162の面162b側の絶縁膜171上に発熱体168を設け、さらに、通電用の電極169、169を形成する(図48B)。その後、電極169、169が露出するように発熱体保護層170を発熱体168上に形成する(図48C)。発熱体168、電極169、169、発熱体保護層170の材質、形成方法は、  
5 上述の第3の実施形態と同様とすることができる。

また、本発明の製造方法では、次のような工程としてもよい。まず、微細溝部163、165を形成した金属基体162、164に陽極酸化を施して全面に金属酸化膜(絶縁膜)167を形成する。次に、接合面となる面162a、164aに存在する金属酸化膜167を研磨して除去する。その後、金属基板162と金属基板164を  
10 接合する。次いで、流路166の内壁面である金属酸化膜167に触媒Cを担持させる。

このような本発明のマイクロリアクター製造方法では、接合工程により流路を備えた接合体が形成された後に触媒が担持されるので、接合工程における熱による触媒の失活のおそれがなく、触媒の選択幅が広くなり、さらに、接合工程まで完了させて複数の接合体を準備しておき、これらの接合体に所望の触媒を担持させることにより、  
15 異なった反応に使用されるマイクロリアクター、例えば、メタノールの改質用、一酸化炭素の酸化用の各マイクロリアクターを製造することができ、製造工程の簡素化が可能である。また、金属基板を使用するので、微細溝部の形成でマイクロマシン加工を行う必要がなく、エッチング加工等の安価な加工方法により容易に行うことができ、さらに、研磨工程も不要であるため、マイクロリアクターの製造コスト低減が可能となる。また、流路の内壁面に角部を存在させないようにした場合、触媒担持工程における担持量のバラツキが抑制され、触媒を均一に担持させることができる。

尚、上述のマイクロリアクター製造方法の実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

25 次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

基材として厚み1000 $\mu$ mのAl基板(250mm $\times$ 250mm)を準備し、このAl基板の両面に感光性レジスト材料(東京応化工業(株)製OFPR)をディップ法により塗布(膜厚7 $\mu$ m(乾燥時))した。次に、Al基板

の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に突出（突出長 $30\text{mm}$ ）した形状のフォトマスクを配し、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、A1基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でA1基板をエッチングした。このエッチングは、A1基板の一方の面からハーフエッチングにより微細溝部を形成するものであり、エッチングに要した時間は3分間であった。

10 (エッチング条件)

・温度 :  $20^{\circ}\text{C}$

・エッチング液 (HCl) 濃度 :  $200\text{g/L}$

( $35\%\text{HCl}$ を純水中に $200\text{g}$ 溶解して $1\text{L}$ とする)

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、A1基板の一方の面に、幅 $1000\mu\text{m}$ 、深さ $650\mu\text{m}$ 、長さ $30\text{mm}$ のストライプ形状の微細溝が $2000\mu\text{m}$ のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような（図3に示されるような）微細溝部（流路長 $300\text{mm}$ ）が形成された。

次に、上記のA1基板を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液（ $4\%\text{シュウ酸溶液}$ ）に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリブソメーターで測定した結果、約 $30\mu\text{m}$ であった。

(陽極酸化の条件)

・浴温 :  $25^{\circ}\text{C}$

25 ・電圧 :  $25\text{V (DC)}$

・電流密度 :  $100\text{A/m}^2$

次いで、微細溝部が形成されていないA1基板の酸化アルミニウム薄膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、 $200^{\circ}\text{C}$ で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅 $100\mu\text{m}$ の細線を、微細溝部が形成されている

領域に相当する領域（3.5 mm×2.5 mm）全面を覆うようにA1基板上に線間隔100 μmで引き回したような形状とした。

（発熱体用ペーストの組成）

5	・カーボン粉末	...	20重量部
	・微粉末シリカ	...	25重量部
	・キシレンフェノール樹脂	...	36重量部
	・ブチルカルビトール	...	19重量部

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に電極（0.5 mm×0.5 mm）を形成した。

10 （電極用ペーストの組成）

・銀めっき銅粉末	...	90重量部
・フェノール樹脂	...	6.5重量部
・ブチルカルビトール	...	3.5重量部

次に、発熱体上に形成された2個の電極を露出するように、下記組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み20 μm）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

20	・樹脂分濃度	...	30重量部
	・シリカフィラー	...	10重量部
	・ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン）	...	60重量部

次いで、A1基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（10分間）し、その後、250℃、6時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

（触媒水溶液の組成）

25	・A1	...	41.2重量%
	・Cu	...	2.6重量%
	・Zn	...	2.8重量%

次に、A1基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してA1面を露出させた。次いで、カバー部材として、厚み100 μmのA1板をA1基板面に下記の条件

で拡散接合した。このA1板には、2ヶ所の開口部（原料導入口とガス排出口、各開口部の寸法は0.6mm×0.6mm）が設けられており、各開口部がA1基板に形成された微細溝部の流路の両端部に一致するように位置合わせをした。

（拡散接合条件）

- 5      ・雰囲気      : 真空中
- ・接合温度    : 300℃
- ・接合時間    : 8時間

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

（実施例2）

10    [1段目の金属基板の作製]

基材として厚み1000μmのステンレス基板（SUS304、250mm×250mm）を準備し、このステンレス基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFPR）をディップ法により塗布（膜厚7μm（乾燥時））した。次に、ステンレス基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅1500μmのストライプ状の遮光部がピッチ2000μmで左右から交互に突出（突出長30mm）した形状のフォトマスクを配し、また、他方のレジスト塗膜上に開口径800μmの円形開口を有するフォトマスクを配し、これらのフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、ステンレス基板の一方の面には、幅500μmのストライプ状の開口部がピッチ2000μmで配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。また、ステンレス基板の他方の面には、開口径800μmの円形開口を有するレジストパターンが形成された。この円形開口は、反対面のストライプ状開口部の所定部位に対応する位置であった。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でステンレス基板をエッチングした。このエッチングは、ステンレス基板の一方の面からハーフエッチングにより微細溝部を形成し、他方の面からのエッチングにより貫通孔を形成するものであり、エッチングに要した時間は25分間であった。

（エッチング条件）

- ・温度      : 80℃

・エッチング液（塩化第二鉄溶液）比重 : 45ボーメ（°Bé）

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、ステンレス基板の一方の面に、幅1000μm、深さ650μm、長さ30mmのストライプ形状の微細溝が2000μmのピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような（図9に示されるような）微細溝部（流路長300mm）が形成された。また、この連続する微細溝部の端部には、図9に示されるように、形成された貫通孔の開口が位置するものであった。

次に、微細溝部が形成されていないステンレス基板面に、絶縁膜用塗布液としてポリイミド前駆体溶液（東レ（株）製フォトニース）をスクリーン印刷により上記の貫通孔を塞がないように印刷し、350℃で硬化させて厚み20μmの絶縁膜を形成した。

次いで、ステンレス基板の絶縁膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、200℃で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100μmの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域（35mm×25mm）全面を覆うように、かつ、貫通孔を塞がないように、絶縁膜上に線間隔100μmで引き回した形状とした。

（発熱体用ペーストの組成）

・カーボン粉末	...	20重量部
・微粉末シリカ	...	25重量部
・キシレンフェノール樹脂	...	36重量部
・ブチルカルビトール	...	19重量部

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に電極（0.5mm×0.5mm）を形成した。

（電極用ペーストの組成）

・銀めっき銅粉末	...	90重量部
・フェノール樹脂	...	6.5重量部
・ブチルカルビトール	...	3.5重量部

次に、発熱体上に形成された2個の電極と、貫通孔の開口を露出するように、下記

組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み $20\mu\text{m}$ ）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

5	・樹脂分濃度	...	30重量部
	・シリカフィラー	...	10重量部
	・ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン）	...	60重量部

次いで、ステンレス基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（10分間）し、その後、 $250^{\circ}\text{C}$ 、6時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

10 （触媒水溶液の組成）

・Al	...	41.2重量%
・Cu	...	2.6重量%
・Zn	...	2.8重量%

15 次に、ステンレス基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してステンレス基板面を露出させた。これにより、1段目の金属基板を準備した。

〔2段目の金属基板の作製〕

一方、上記と同じステンレス基板を準備し、このステンレス基板の両面に上記と同様に感光性のレジスト塗布膜を形成した。次に、ステンレス基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に突出（突出長 $30\text{mm}$ ）した形状のフォトマスクを配し、また、  
20 他方のレジスト塗膜上に開口径 $800\mu\text{m}$ の円形開口を有するフォトマスクを配し、これらのフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、ステンレス基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。また、  
25 ステンレス基板の他方の面には、開口径 $800\mu\text{m}$ の円形開口を有するレジストパターンが形成された。この円形開口は、反対面のストライプ状開口部の所定部位に対応する位置であった。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、上記と同様の条件でステンレス基

板をエッチングした。このエッチングは、ステンレス基板の一方の面からハーフエッチングにより微細溝部を形成し、他方の面からのエッチングにより貫通孔を形成するものであり、エッチングに要した時間は25分間であった。

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、ステンレス基板の一方の面に、幅1000 $\mu$ m、深さ650 $\mu$ m、長さ30mmのストライプ形状の微細溝が2000 $\mu$ mのピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような（図10に示されるような）微細溝部（流路長300mm）が形成された。また、この連続する微細溝部の端部には、図10に示されるように、形成された貫通孔の開口が位置するものであった。

次いで、ステンレス基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（10分間）し、その後、500℃、1時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

（触媒水溶液の組成）

15	・ P t	...	0.4重量%
	・ F e	...	0.2重量%
	・ モルデナイト $[\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$	...	9.4重量%

次に、ステンレス基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してステンレス基板面を露出させた。これにより、2段目の金属基板を準備した。

## 20 [接合工程]

上記の1段目の金属基板の微細溝部形成面と、2段目の微細溝部形成面の反対面とを下記の条件で拡散接合した。この接合の際、2段目の金属基板の貫通孔が、1段目の金属基板に形成された微細溝部の流路の端部（1段目の金属基板における貫通孔が形成されている端部とは異なる端部）に一致するように位置合わせを行った。

## 25 （拡散接合条件）

- ・ 雰囲気 : 真空中
- ・ 接合温度 : 1000℃
- ・ 接合時間 : 12時間

次いで、カバー部材として、厚み0.3 $\mu$ mのステンレス板を2段目の金属基板面

の微細溝部形成面に下記の条件で拡散接合した。このステンレス板には、1ヶ所の開口部（ガス排出口：開口部の寸法は0.6mm×0.6mm）が設けられており、この開口部が2段目の金属基板に形成された微細溝部の流路の端部（2段目の金属基板における貫通孔が形成されている端部とは異なる端部）に一致するように位置合わせを行った。

（拡散接合条件）

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 : 1000℃
- ・接合時間 : 12時間

10 これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

（実施例3）

金属基板として厚み1000μmのAl基板（250mm×250mm）を準備し、このAl基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFPR）をディップ法により塗布（膜厚7μm（乾燥時））した。次に、Al基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅1500μmのストライプ状の遮光部がピッチ2000μmで左右から交互に突出（突出長30mm）した形状のフォトマスクを配した。尚、このフォトマスクにおいて、上記のストライプ状の遮光部が基部から突出する部位は、90°の角度をなすものではなく、半径1750μmのR形状をなすものとした。次いで、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、Al基板の一方の面には、幅500μmのストライプ状の開口部がピッチ2000μmで配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でAl基板をエッチング（3分間）した。

25 （エッチング条件）

- ・温度 : 20℃
- ・エッチング液（HCl）濃度 : 200g/L

（35% HClを純水中に200g溶解して1Lとする）

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパタ



ーンを除去し、水洗した。これにより、A I 基板の一方の面に、幅  $1000\mu\text{m}$ 、深さ  $650\mu\text{m}$ 、長さ  $30\text{mm}$  のストライプ形状の微細溝が  $2000\mu\text{m}$  のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図 14 に示されるような  $180$  度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長  $300\text{mm}$ ）が形成された。この微細溝部の折り返し部位は、角部のない丸みを有するものであり、流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものであった。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

次いで、金属カバー部材として厚み  $100\mu\text{m}$  の A I 板を準備し、この A I 板を、上記のように微細溝部を形成した A I 基板に、微細溝部を覆うように下記の条件で拡散接合して接合体を作製した。この A I 板には、2ヶ所の開口部（原料導入口とガス排出口、各開口部の寸法は  $0.6\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ ）が設けられており、各開口部が A I 基板に形成された微細溝部の流路の両端部に一致するように位置合わせをした。これにより、原料導入口とガス排出口とを結ぶ流路が接合体内に形成された。

（拡散接合条件）

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 :  $300^\circ\text{C}$
- ・接合時間 : 8 時間

次に、上記の接合体を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液（4% シュウ酸溶液）に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、流路内部を含む接合体表面に酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリブソメーターで測定した結果、約  $30\mu\text{m}$  であった。

（陽極酸化の条件）

- ・浴温 :  $25^\circ\text{C}$
- ・電圧 :  $25\text{V (DC)}$
- ・電流密度 :  $100\text{A/m}^2$

次いで、接合体の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置（15 分間）し、その後、触媒懸濁液を抜き、 $120^\circ\text{C}$ 、3 時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒を担持させた。

（触媒懸濁液の組成）

・ A l	...	4 1. 2 重量%
・ C u	...	2. 6 重量%
・ Z n	...	2. 8 重量%

- 5 次いで、微細溝部が形成されていないA l基板の酸化アルミニウム薄膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、200℃で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100μmの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域（35mm×25mm）全面を覆うようにA l基板上に線間隔100μmで引き回したような形状とした。

（発熱体用ペーストの組成）

10	・ カーボン粉末	...	20 重量部
	・ 微粉末シリカ	...	25 重量部
	・ キシレンフェノール樹脂	...	36 重量部
	・ ブチルカルビトール	...	19 重量部

- 15 また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に電極（0.5mm×0.5mm）を形成した。

（電極用ペーストの組成）

	・ 銀めっき銅粉末	...	90 重量部
	・ フェノール樹脂	...	6.5 重量部
	・ ブチルカルビトール	...	3.5 重量部

- 20 次に、発熱体上に形成された2個の電極を露出するように、下記組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み20μm）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

	・ 樹脂分濃度	...	30 重量部
25	・ シリカフィラー	...	10 重量部
	・ ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン）	...	60 重量部

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

（実施例4）

金属基板として厚み1000μmのA l基板（250mm×250mm）を準備し、

このA1基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFPR）をディップ法により塗布（膜厚 $7\mu\text{m}$ （乾燥時））した。次に、A1基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に突出（突出長 $30\text{mm}$ ）した形状のフォトマスクを配した。

5 尚、このフォトマスクにおいて、上記のストライプ状の遮光部が基部から突出する部位は、 $90^\circ$ の角度をなすものではなく、半径 $1750\mu\text{m}$ のR形状をなすものとした。上記と同様のA1基板を準備し、同様に感光性レジスト材料を塗布し、A1基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、フォトマスクを配した。このフォトマスクは、A1基板面に対して、上記のフォトマスクと面对称となるものとした。

10 次いで、上記の1組の金属基板について、それぞれフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、各A1基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

15 次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でA1基板をエッチング（3分間）した。

（エッチング条件）

・温度 :  $20^\circ\text{C}$

・エッチング液（HCl）濃度 :  $200\text{g/L}$

20 （ $35\%\text{HCl}$ を純水中に $200\text{g}$ 溶解して $1\text{L}$ とする）

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、1組のA1基板は、その一方の面に、幅 $1000\mu\text{m}$ 、深さ $650\mu\text{m}$ 、長さ $30\text{mm}$ のストライプ形状の微細溝が $2000\mu\text{m}$ のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図

25 18に示されるような $180$ 度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長 $300\text{mm}$ ）が形成された。この微細溝部の折り返し部位は、角部のない丸みを有するものであり、流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものであった。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

次いで、上記の1組のAl基板を、互いの微細溝部が対向するように下記の条件で拡散接合して接合体を作製した。この接合では、1組のAl基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。これにより、接合体の一端面に原料導入口とガス排出口とが存在する流路が接合体内に形成された。

5 (拡散接合条件)

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 : 300℃
- ・接合時間 : 8時間

次に、上記の接合体を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液(4%シュウ酸溶液)に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、流路内部を含む接合体表面に酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリブソメーターで測定した結果、約30μmであった。

(陽極酸化の条件)

- ・浴温 : 25℃
- 15 ・電圧 : 25V(DC)
- ・電流密度 : 100A/m<sup>2</sup>

次いで、接合体の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置(15分間)し、その後、触媒懸濁液を抜き、120℃、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒を担持させた。

20 (触媒懸濁液の組成)

- |     |     |         |
|-----|-----|---------|
| ・Al | ... | 41.2重量% |
| ・Cu | ... | 2.6重量%  |
| ・Zn | ... | 2.8重量%  |

次いで、一方のAl基板の酸化アルミニウム薄膜上に、実施例3と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

(実施例5)

金属基板として厚み1000μmのSUS304基板(250mm×250mm)を準備し、このSUS304基板の両面に感光性レジスト材料(東京応化工業(株))

製OFPR)をディップ法により塗布(膜厚 $7\mu\text{m}$ (乾燥時))した。次に、SUS304基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に突出(突出長 $30\text{mm}$ )した形状のフォトマスクを配した。尚、このフォトマスクにおいて、上記のストライプ状の遮光部が基部から突出する部位は、 $90^\circ$ の角度をなすものではなく、半径 $1750\mu\text{m}$ のR形状をなすものとした。上記と同様のSUS304基板を準備し、同様に感光性レジスト材料を塗布し、SUS304基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、フォトマスクを配した。このフォトマスクは、SUS304基板面に対して、上記のフォトマスクと面对称となるものとした。

10 次いで、上記の1組の金属基板(SUS304基板)について、それぞれフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、各SUS304基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続するようなレジストパターンが形成された。

15 次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304基板をエッチング(3分間)した。

(エッチング条件)

・温度 :  $80^\circ\text{C}$

・エッチング液(塩化第二鉄溶液) 比重濃度 : 45ボーメ( $^\circ\text{B}^\circ\text{e}$ )

20 上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、1組のSUS304基板は、その一方の面に、幅 $1000\mu\text{m}$ 、深さ $650\mu\text{m}$ 、長さ $30\text{mm}$ のストライプ形状の微細溝が $2000\mu\text{m}$ のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状(図18に示されるような $180^\circ$ 折り返しながら蛇行して連続する形状)の微細溝部(流路長 $300\text{mm}$ )が形成された。この微細溝部の折り返し部位は、角部のない丸みを有するものであり、流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものであった。また、微細溝部の流体の流れ方向に垂直な断面における内壁面の形状は略半円形状であった。

次いで、このSUS304基板ともう一方のSUS304基板とからなる1組のS

US304基板を、互いの微細溝部が対向するように下記の条件で拡散接合して接合体を作製した。この接合では、1組のSUS304基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。これにより、接合体の一端面に原料導入口とガス排出口とが存在する流路が接合体内に形成された。

5 (拡散接合条件)

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 : 1000℃
- ・接合時間 : 12時間

次に、上記の接合体を構成する一方のSUS304基板の微細溝部が形成されていない面に、絶縁膜用塗布液としてポリイミド前駆体溶液（東レ（株）製フォトニス）をスクリーン印刷により印刷し、350℃で硬化させて厚み20μmの絶縁膜を形成した。

次いで、上記の接合体の流路内壁面に、下記の条件でベーマイト処理を施して、酸化アルミニウム薄膜を形成した。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約5μmであった。

(ベーマイト処理の条件)

アルミナゾル520（日産化学（株）製）を使用し、粘度が15～20 mPa・sであるアルミナゾル懸濁液を調製し、このアルミナゾル懸濁液を接合体の流路内に流し込み、120℃、3時間の乾燥を施し、流路内部にベーマイト膜を固定した。

次いで、接合体の流路内全面に、実施例4と同様にして触媒を担持させた。その後、一方のSUS304基板に形成した絶縁膜上に、実施例3と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

25 (実施例6)

[接合体の作製]

金属基板として厚み1000μmのAl基板（250mm×250mm）を準備し、このAl基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFPR）をディップ法により塗布（膜厚7μm（乾燥時））した。次に、Al基板の微細溝部を形成

する側のレジスト塗膜上に、幅 $1500\mu\text{m}$ のストライプ状の遮光部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で左右から交互に延びている（長さ $30\text{mm}$ ）形状のフォトマスクを配した。

次いで、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、Al基板の一方の面には、幅 $500\mu\text{m}$ のストライプ状の開口部がピッチ $2000\mu\text{m}$ で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続した蛇行したパターンで、かつ、両端部が同一方向を向き、他のストライプ状の開口部よりも $5\text{mm}$ 長いようなレジストパターンが形成された。

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でAl基板をエッチング（3分間）した。

（エッチング条件）

・温度 :  $20^{\circ}\text{C}$

・エッチング液（HCl）濃度 :  $200\text{g/L}$

（ $35\%$  HCl を純水中に $200\text{g}$ 溶解して $1\text{L}$ とする）

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、Al基板の一方の面に、幅 $1000\mu\text{m}$ 、深さ $650\mu\text{m}$ 、長さ $30\text{mm}$ のストライプ形状の微細溝が $2000\mu\text{m}$ のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図23に示されるような $180$ 度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長 $300\text{mm}$ ）が形成された。

次いで、金属カバー部材として厚み $100\mu\text{m}$ のAl板を準備し、このAl板を、上記のように微細溝部を形成したAl基板に、微細溝部を覆うように下記の条件で拡散接合した。

（拡散接合条件）

・雰囲気 : 真空中

・接合温度 :  $300^{\circ}\text{C}$

・接合時間 : 8時間

これにより、図22に示されるような外形形状をもつ接合体を形成した。この接合体の寸法は、 $25\text{mm}\times 35\text{mm}$ 、厚み $1.4\text{mm}$ であり、同一方向に2つの突出部

(長さ5mm、幅5mm)を15mmの距離を隔てて有し、この突出部の先端には流路の導入口と排出口とが位置するものであった。

このような接合体を3個作製し、各接合体を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液(4%シュウ酸溶液)に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、流路内部を含む接合体表面に酸化アルミニウム薄膜(絶縁膜)を形成した単位流路部材とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約30 $\mu$ mであった。

(陽極酸化の条件)

- ・浴温 : 25 $^{\circ}$ C
- ・電圧 : 25V(DC)
- ・電流密度 : 100A/m<sup>2</sup>

[1段目用の単位流路部材]

1個の単位流路部材の酸化アルミニウム薄膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、200 $^{\circ}$ Cで硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100 $\mu$ mの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域(35mm $\times$ 25mm)全面を覆うようにA1基板上に線間隔100 $\mu$ mで引き回したような形状とした。

(発熱体用ペーストの組成)

- |              |     |       |
|--------------|-----|-------|
| ・カーボン粉末      | ... | 20重量部 |
| ・微粉末シリカ      | ... | 25重量部 |
| ・キシレンフェノール樹脂 | ... | 36重量部 |
| ・ブチルカルビトール   | ... | 19重量部 |

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に、接合体の側面に達するように電極を形成した。

(電極用ペーストの組成)

- |            |     |        |
|------------|-----|--------|
| ・銀めっき銅粉末   | ... | 90重量部  |
| ・フェノール樹脂   | ... | 6.5重量部 |
| ・ブチルカルビトール | ... | 3.5重量部 |

次に、発熱体上に形成された2個の電極の端部を露出するように、下記組成の保護



層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み  $20\ \mu\text{m}$ ）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

	・樹脂分濃度	...	30重量部
5	・シリカフィラー	...	10重量部
	・ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン）	...	60重量部

これにより、1段目の単位流路部材とした。

〔2段目用の単位流路部材（単位マイクロリアクター）〕

別の単位流路部材の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置（15分間）し、  
10 その後、触媒懸濁液を抜き、 $120^\circ\text{C}$ 、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒C1を担持させた。

（触媒懸濁液の組成）

	・Al	...	41.2重量%
	・Cu	...	2.6重量%
15	・Zn	...	2.8重量%

次いで、Al基板の酸化アルミニウム薄膜上に、上記の1段目の単位流路部材と同様に、発熱体、電極、発熱体保護層を形成して、2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）を作製した。

〔3段目用の単位流路部材（単位マイクロリアクター）〕

20 別の単位流路部材の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置（15分間）し、その後、触媒懸濁液を抜き、 $120^\circ\text{C}$ 、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒C2を担持させた。

（触媒懸濁液の組成）

	・Pt	...	0.4重量%
25	・Fe	...	0.2重量%
	・モルデナイト ( $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )	...	9.4重量%

次いで、Al基板の酸化アルミニウム薄膜上に、上記の1段目の単位流路部材と同様に、発熱体、電極、発熱体保護層を形成して、3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）を作製した。

## 〔連結部材の作製〕

平坦面（30 mm×20 mm）を有するステンレス板材を6個準備し、各ステンレス基板の一方の平坦面に連結部、内部連通路、内部流路等を構成するための所定の溝部や貫通孔を機械加工により形成した。これら6個のステンレス基板を所定の積層順序で拡散接合して一体化することにより、30 mm×20 mm×12 mmの連結部材

5 を作製した。この連結部材は、30 mm×12 mmの面に6個の連結部（幅5.1 mm、高さ1.41 mm、深さ5 mm）を有し、その反対面に原料導入口とガス排出口とを有し、内部に内部連通路と内部流路を備えた、図24、図25に示されるような構造（構造体の外形は長方体であり図24、図25とは異なる）であった。この連結

10 部材では、1列に配列された各3個の連結部のピッチ（単位流路部材の多段ピッチに相当）は2 mmであり、各配列の距離（単位流路部材の導入口と排出口の距離に相当）は20 mmであった。尚、各連結部にはシリコンラバー製のパッキンを装着した。

## 〔固定部材の作製〕

ステンレス材を用いて、間口が25 mm×1.41 mmである収納空間を、2 mm

15 ピッチで3段備えた固定部材を作製した。

## 〔マイクロリアクターの作製〕

上述のように作製した連結部材に、1段目用から3段目用の順となるように各単位流路部材（2段目、3段目は単位マイクロリアクター）の突出部を挿入して連結し、また、固定部材により各単位流路部材の連結端部と反対側の端部を固定した。

20 これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

## （実施例7）

実施例1と同様にして、Al基板に微細溝部を形成した。

次に、このAl基板に、実施例1と同様にして、陽極酸化により酸化アルミニウム薄膜を形成した。

25 次いで、Al基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（2時間）し、その後、350℃、1時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

## （触媒水溶液の組成）

・ Al

... 41.2重量%

・ C u ... 2. 6 重量%

・ Z n ... 2. 8 重量%

次に、A l 基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してA l 面を露出させた。次いで、カバー部材として、厚み100  $\mu$ mのA l 板をA l 基板面に下記の条件  
5 でろう付けにより接合した。このA l 板には、2ヶ所の開口部（原料導入口とガス排  
出口、各開口部の寸法は0.6 mm $\times$ 0.6 mm）が設けられており、各開口部がA  
l 基板に形成された微細溝部の流路の両端部に一致するように位置合わせをした。

（ろう付け接合条件）

・ ろう材料 : アルミ4004（古河スカイ（株）製）

10 ・ 雰囲気 : 真空中

・ ろう付け温度 : 600 $^{\circ}$ C

・ ろう付け時間 : 3分間

次いで、接合したA l 基板の酸化アルミニウム薄膜上に、実施例1と同  
様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

15 これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

（実施例8）

〔1段目の金属基板の作製〕

実施例2の〔1段目の金属基板の作製〕と同様にして、ステンレス基板の一方の面  
に、幅1000  $\mu$ m、深さ650  $\mu$ m、長さ30 mmのストライプ形状の微細溝を2  
20 000  $\mu$ mのピッチで形成し、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような  
（図9に示されるような）微細溝部（流路長300 mm）を形成した。この連続する  
微細溝部の端部には、図9に示されるように、形成された貫通孔の開口が位置するも  
のであった。

次いで、ステンレス基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（2  
25 時間）し、その後、350 $^{\circ}$ C、1時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を  
担持させた。

（触媒水溶液の組成）

・ A l ... 41. 2 重量%

・ C u ... 2. 6 重量%

• Zn

... 2, 8重量%

次に、ステンレス基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してステンレス基板面を露出させた。これにより、1 段目の金属基板を準備した。

## 〔2 段目の金属基板の作製〕

5 実施例 2 の〔 2 段目の金属基板の作製 〕と同様にして、ステンレス基板の一方の面  
に、幅 1 0 0 0  $\mu$ m、深さ 6 5 0  $\mu$ m、長さ 3 0 mm のストライプ形状の微細溝を 2  
0 0 0  $\mu$ m のピッチで形成し、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような  
（図 1 0 に示されるような）微細溝部（流路長 3 0 0 mm）を形成した。この連続す  
る微細溝部の端部には、図 1 0 に示されるように、形成された貫通孔の開口が位置す  
10 るものであった。

次いで、ステンレス基板の微細溝部形成面側を下記組成の触媒水溶液内に浸漬（10分間）し、その後、500℃、1時間の乾燥還元処理を施して、微細溝部内に触媒を担持させた。

(触媒水溶液の組成)

15	・ P t	…	0. 4 重量%
	・ F e	…	0. 2 重量%
	・ モルデナイト $[\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$	…	9. 4 重量%

次に、ステンレス基板の微細溝部形成面側をアルミナ粉により研磨してステンレス基板面を露出させた。これにより、2段目の金属基板を準備した。

## 20 [接合工程]

上記の 1 段目の金属基板の微細溝部形成面と、2 段目の微細溝部形成面の反対面とを、実施例 2 と同じ条件で拡散接合した。

次いで、カバー部材として、厚み0.3  $\mu\text{m}$ のステンレス板を2段目の金属基板面の微細溝部形成面に、実施例2と同じ条件で拡散接合した。このステンレス板には、  
25 1ヶ所の開口部（ガス排出口：開口部の寸法は0.6 mm $\times$ 0.6 mm）が設けられており、この開口部が2段目の金属基板に形成された微細溝部の流路の端部（2段目の金属基板における貫通孔が形成されている端部とは異なる端部）に一致するように位置合わせを行った。

次に、１段目の金属基板面に、実施例２と同様にして、絶縁膜、発熱体、電極、発

熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

(実施例 9)

まず、実施例 3 と同様にして、A I 基板の一方の面に、幅 1 0 0 0  $\mu$ m、深さ 6 5  
5 0  $\mu$ m、長さ 3 0 mm のストライプ形状の微細溝を 2 0 0 0  $\mu$ m のピッチで形成し、  
隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図 1 4 に示されるような  
1 8 0 度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長 3 0 0 mm）を  
形成した。

次に、上記の A I 基板を外部電極の陽極に接続し、実施例 3 と同じ条件で微細溝部  
10 を含む A I 基板表面に酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。次いで、A I  
基板の接合面側（微細溝部形成面側）を、アルミナ粉で研磨して酸化アルミニウム薄  
膜を除去し、A I 基板を露出させた。

次いで、金属カバー部材として厚み 1 0 0  $\mu$ m の A I 板を準備し、この A I 板を、  
上記のように微細溝部に酸化アルミニウム薄膜を形成した A I 基板に、微細溝部を覆  
15 うように口ウ付けにより接合して接合体を作製した。この A I 板には、2 ヶ所の開口  
部（原料導入口とガス排出口、各開口部の寸法は 0. 6 mm  $\times$  0. 6 mm）が設けら  
れており、各開口部が A I 基板に形成された微細溝部の流路の両端部に一致するよう  
に位置合わせをした。これにより、原料導入口とガス排出口とを結ぶ流路が接合体内  
に形成された。尚、口ウ付けの条件は、実施例 7 と同じ条件とした。

20 次いで、接合体の流路内に、実施例 3 と同じ組成の触媒懸濁液を充填し、実施例 3  
と同じ条件で、流路内全面に触媒を担持させた。

次いで、微細溝部が形成されていない A I 基板の酸化アルミニウム薄膜上に、実施  
例 3 と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

25 (実施例 1 0)

まず、実施例 4 と同様にして、面对称である微細溝部を備えた 1 組の A I 基板を作  
製した。

次に、上記の各 A I 基板を外部電極の陽極に接続し、実施例 4 と同じ条件で微細溝  
部を含む A I 基板表面に酸化アルミニウム薄膜を形成して絶縁膜とした。次いで、各

A I 基板の接合面に存在する酸化アルミニウム薄膜を、アルミナ粉を用いて研磨して除去し、A I 基板を露出させた。

次いで、上記の1組のA I 基板を、互いの微細溝部が対向するようにロウ付けにより接合して接合体を作製した。この接合では、1組のA I 基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。これにより、接合体の一端面に原料導入口とガス排出口とが存在する流路が接合体内に形成された。尚、ロウ付けの条件は、実施例7と同じ条件とした。

次いで、接合体の流路内に、実施例4と同じ組成の触媒懸濁液を充填し、実施例4と同じ条件で、流路内全面に触媒を担持させた。

10 次いで、一方のA I 基板の酸化アルミニウム薄膜上に、実施例3と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

(実施例11)

まず、実施例5と同様にして、面对称である微細溝部を備えた1組のS U S 3 0 4  
15 基板を作製した。

次いで、上記の各S U S 3 0 4 基板の微細溝部を形成した面に、実施例5と同じ条件でベーマイト処理を施して、酸化アルミニウム薄膜を形成した。次いで、各S U S 3 0 4 基板の接合面に存在する酸化アルミニウム薄膜を、アルミナ粉を用いて研磨して除去し、S U S 3 0 4 基板を露出させた。

20 次いで、この1組のS U S 3 0 4 基板を、互いの微細溝部が対向するように、実施例5と同様の条件で拡散接合して接合体を作製した。この接合では、1組のS U S 3 0 4 基板の微細溝部どうしが完全に対向するように位置合わせをした。これにより、接合体の一端面に原料導入口とガス排出口とが存在する流路が接合体内に形成された。

次いで、接合体の流路内全面に、実施例4と同様にして触媒を担持させた。その後、  
25 一方のS U S 3 0 4 基板上に、実施例5と同様にして絶縁膜を形成し、この絶縁膜上に、実施例3と同様にして、発熱体、電極、発熱体保護層を形成した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

(実施例12)

[接合体の作製]

まず、実施例6の〔接合体の作製〕と同様にして、幅1000 $\mu$ m、深さ650 $\mu$ m、長さ30mmのストライプ形状の微細溝が2000 $\mu$ mのピッチで形成されたA1基板を作製した。

次に、このA1基板を外部電極の陽極に接続し、実施例6と同じ条件で陽極酸化を施して、微細溝部を含むA1基板表面に酸化アルミニウム薄膜（絶縁膜）を形成した。次いで、微細溝部が形成されている面をアルミナ粉で研磨して酸化アルミニウム薄膜を除去し、A1基板面（接合面）を露出させた。

次いで、金属カバー部材として厚み100 $\mu$ mのA1板を準備し、このA1板を、上記のように微細溝部を形成したA1基板に、微細溝部を覆うように、実施例6と同じ条件でろう付けにより接合した。これにより、図22に示されるような外形形状をもつ接合体を3個作製し、単位流路部材とした。この接合体の寸法は、25mm $\times$ 35mm、厚み1.4mmであり、同一方向に2つの突出部（長さ5mm、幅5mm）を15mmの距離を隔てて有し、この突出部の先端には流路の導入口と排出口とが位置するものであった。

上記の3個の単位流路部材を用いて、実施例6と同様に、1段面用の単位流路部材、2段面用の単位流路部材、3段面用の単位流路部材を作製し、本発明のマイクロリアクターを作製した。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、メタノールの改質、一酸化炭素の酸化等の反応からなる水素製造の用途に利用することができる。

## 請求の範囲

1. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、  
一方の面に微細溝部を備えた金属基板と、該金属基板の他の面に絶縁膜を介して設  
けられた発熱体と、前記微細溝部内に担持された触媒と、前記微細溝部を覆うように  
5 前記金属基板に接合され原料導入口とガス排出口を有するカバー部材と、を備えるこ  
とを特徴とする。

2. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属基板はAl基板、  
10 Cu基板、ステンレス基板のいずれかである。

3. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記絶縁膜は前記金属基  
板を陽極酸化して形成した金属酸化膜である。

4. 請求項3に記載のマイクロリアクターにおいて、前記微細溝部内にも前記  
15 金属酸化膜を有している。

5. 請求項4に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属基板はAl基板  
である。

6. 請求項1に記載のマイクロリアクターにおいて、前記発熱体の電極のみが  
20 露出するように前記発熱体を覆った発熱体保護層を備える。

7. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法にお  
25 いて、

金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、  
前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、  
前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面の前記金属酸化膜上に発熱体を設  
ける工程と、



前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、

原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、を有することを特徴とする。

5        8.    原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、

前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、

前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、

10       前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、

原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、を有することを特徴とする。

9.    原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、

15       触媒を担持した微細溝部を一方の面に備えた複数の金属基板を、前記微細溝部形成面が同一方向となるように多段に積み重ね、各段の金属基板の前記微細溝部を連絡するための貫通孔を各金属基板に備え、少なくとも1個の金属基板は前記微細溝部が形成されていない面に絶縁膜を介して設けられた発熱体を備え、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に、ガス排出口を有するカバー部材を接合  
20       して備えることを特徴とする。

10.    請求項9に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属基板はA l 基板、C u 基板、ステンレス基板のいずれかである。

25       11.    請求項9に記載のマイクロリアクターにおいて、前記絶縁膜は前記金属基板を陽極酸化して形成した金属酸化膜である。

12.    請求項11に記載のマイクロリアクターにおいて、前記微細溝部内にも前記金属酸化膜を有している。

13. 請求項12に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属基板はA1基板である。

5 14. 請求項9に記載のマイクロリアクターにおいて、前記発熱体は多段の最外部に位置する金属基板に設けられており、前記発熱体の電極および該金属基板の貫通孔の開口を露出するように前記発熱体を覆った発熱体保護層を備える。

10 15. 請求項9に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属基板が2個からなる2段積み重ね構造であり、1段目では原料の混合と、混合された原料の気化と、混合気体の改質が行われ、2段目では改質された気体からの不純物の除去が行われる。

16. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

15 複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、

前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、

少なくとも1個の前記金属基板の前記微細溝部が形成されていない面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、

20 複数の前記金属基板の微細溝部に触媒を担持する工程と、

前記複数の金属基板を多段に積み重ねる際に接合される部位の前記金属酸化膜を除去する工程と、

25 前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有することを特徴とする。

17. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、

前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、

少なくとも1個の前記金属基板の前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、

5 複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、

前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、を有することを特徴とする。

10

18. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、

微細溝部を一方の面に備えた金属基板に、原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材が前記微細溝部を覆うように接合されてなる接合体と、該接合体の内部に位置する前記微細溝部と前記金属カバー部材とで構成された流路と、該流路の内壁面  
15 の全面に担持された触媒と、を備えることを特徴とする。

19. 請求項18に記載のマイクロリアクターにおいて、前記流路は流体の流れ方向に沿って内壁面に角部が存在しないものとする。

20

20. 請求項18に記載のマイクロリアクターにおいて、前記流路は内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持している。

21. 請求項20に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は前記金属基板および前記金属カバー部材の陽極酸化により形成されたものである。

25

22. 請求項20に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜はパーマイト処理により形成されたものである。

23. 請求項18に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属基板は、前

記微細溝部形成面の反対側の面に絶縁膜を介して発熱体を備える。

24. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、  
微細溝部を一方の面に備え、かつ、該微細溝部のパターンが相互に面对称関係にあ  
る1組の金属基板を、前記微細溝部が対向するように接合してなる接合体と、該接合  
5 体の内部で対向している前記微細溝部で構成された流路と、該流路の内壁面の全面に  
担持された触媒と、前記流路の一方の端部に位置する原料導入口と、前記流路の他方  
の端部に位置するガス排出口と、を備えることを特徴とする。

10 25. 請求項24に記載のマイクロリアクターにおいて、前記流路は流体の流れ  
方向に沿って内壁面に角部が存在せず、流路の流れ方向に垂直な断面における内壁  
面形状はほぼ円形状あるいは楕円形状である。

15 26. 請求項24に記載のマイクロリアクターにおいて、前記流路は内壁面に  
金属酸化膜を介して触媒を担持している。

27. 請求項26に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜は前  
記金属基板の陽極酸化により形成されたものである。

20 28. 請求項26に記載のマイクロリアクターにおいて、前記金属酸化膜はベ  
ーマイト処理により形成されたものである。

29. 請求項24に記載のマイクロリアクターにおいて、少なくとも一方の前  
記金属基板は、前記微細溝部形成面の反対側の面に絶縁膜を介して発熱体を備える。

25 30. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法に  
おいて、

金属基板の一方の面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、

原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を、前記微細溝部を覆うように

前記金属基板に接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、

前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、

前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有することを特徴とする。

5

31. 請求項30に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記表面処理工程では前記金属基板および前記金属カバー部材の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成する。

10 32. 請求項30に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記表面処理工程ではベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

15 33. 請求項30に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記溝部形成工程では、断面がU字形状あるいは半円形状となり、かつ、流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないように微細溝部を金属基板に形成する。

34. 請求項30に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、前記接合体の流路内に触媒懸濁液を充填した後、該触媒懸濁液を抜いて流路内を乾燥する。

20

35. 請求項34に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程の乾燥時に、振動あるいは回転を前記接合体に与える。

25 36. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

1組の金属基板の一方の面に、面对称となるパターンで微細溝部を形成する溝部形成工程と、

前記1組の金属基板を前記微細溝部が対向するように接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、

前記流路の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、  
前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有することを特徴とする。

5        37. 請求項36に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記表面処理工程では前記金属基板の陽極酸化により前記金属酸化膜を形成する。

38. 請求項36に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記表面処理工程ではベーマイト処理により前記金属酸化膜を形成する。

10

39. 請求項36に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記溝部形成工程では、断面がU字形状あるいは半円形状となり、かつ、流れ方向に沿った壁面に角部が存在しないように微細溝部を金属基板に形成する。

15        40. 請求項36に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程では、前記接合体の流路内に触媒懸濁液を充填した後、該触媒懸濁液を抜いて流路内を乾燥する。

20        41. 請求項40に記載のマイクロリアクターの製造方法において、前記触媒担持工程の乾燥時に、振動あるいは回転を前記接合体に与える。

25        42. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、流路を内部に有し、該流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなす複数の単位流路部材と、該単位流路部材を多段状態で保持する連結部材とを少なくとも備え、

前記連結部材は、単位流路部材の導入口が位置する部位、排出口が位置する部位にて単位流路部材を密着させて保持するための複数の連結部と、原料導入口と、ガス排出口とを有し、

少なくとも1個の前記単位流路部材は流路内に触媒を担持した単位マイクロリアク

ターであり、

前記連結部材の原料導入口から原料を導入し、複数個の前記単位流路部材のうち、前記単位マイクロリアクターにて所定の反応を行い、前記連結部材のガス排出口から所望の生成ガスを得ることを特徴とする。

5

43. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、

$n$  ( $n$ は2以上の整数)個の単位流路部材を有し、

前記連結部は、前記原料導入口に接続された導入連結部と、前記ガス排出口に接続された排出連結部と、相互に内部連通路で接続された( $n-1$ )組みの段移行連結部とからなり、

10

1段目の単位流路部材は、導入口を前記導入連結部に、排出口を前記段移行連結部に、それぞれ連結保持され、

2段目から( $n-1$ )段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を別の組みの段移行連結部に、それぞれ連結保持され、

15

$n$ 段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を前記排出連結部に、それぞれ連結保持されている。

44. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、前記単位流路部材は

20

取り外し可能である。

45. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、前記単位マイクロリアクターは、単位流路部材の流路内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持している。

25

46. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、各単位流路部材は同一構造であり、単位マイクロリアクターとして、流路内に担持する触媒種が異なる複数の単位マイクロリアクターを備える。

47. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、発熱体を備えた単位

マイクロリアクターを有する。

48. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、所望の隣接する段の単位流路部材間に断熱用の空隙および／または断熱材が介在する。

5

49. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、連結部材により多段状態で保持された複数の単位流路部材の他の端部は、固定部材で固定されている。

50. 請求項42に記載のマイクロリアクターにおいて、単位流路部材は、流  
10 路を構成するための微細溝部が形成された1組の金属基板を前記微細溝部どうしが対向するように接合した接合体、あるいは、流路を構成するための微細溝部が形成された金属基板面に金属カバー部材を接合した接合体を有する。

51. 請求項50に記載のマイクロリアクターにおいて、前記単位マイクロリ  
15 アクターは、前記接合体を形成した後、流路内に触媒を担持したものである。

52. 請求項50に記載のマイクロリアクターにおいて、前記単位マイクロリ  
アクターは、接合前の微細溝部内に触媒を担持したものである。

53. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法に  
20 いて、

金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、

前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、

前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、

25 原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、

前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、を有することを特徴とする。



5 4. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

金属基板の一方の面に微細溝部を形成する工程と、

前記微細溝部内に触媒を担持する工程と、

5 原料導入口とガス排出口が形成されたカバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合する工程と、

前記微細溝部が形成されていない前記金属基板面上に絶縁膜を設ける工程と、

前記絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、を有することを特徴とする。

10 5 5. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、

前記金属基板を陽極酸化して金属酸化膜からなる絶縁膜を形成する工程と、

15 複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、

前記複数の金属基板を多段に積み重ねる際に接合される部位の前記金属酸化膜を除去する工程と、

前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるように多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の  
20 最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、

多段の最外部に位置する少なくとも一方の前記金属酸化膜上に発熱体を設ける工程と、を有することを特徴とする。

25 5 6. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

複数の金属基板の一方の面に微細溝部と該微細溝部の所定位置に開口をもつ貫通孔を形成する工程と、

複数の前記金属基板の微細溝部内に触媒を担持する工程と、

前記複数の金属基板を、各金属基板の微細溝部が前記貫通孔を介して連絡されるよ

うに多段に積み重ねて接合し、かつ、ガス排出口が形成されたカバー部材を、多段の最外部に位置し前記微細溝部が露出している前記金属基板に接合する工程と、

多段の最外部に位置する少なくとも一方の前記金属基板面上に絶縁膜を設け、該絶縁膜上に発熱体を設ける工程と、を有することを特徴とする。

5

57. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

金属基板の一方の面に微細溝部を形成する溝部形成工程と、

前記微細溝部の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、

10 原料導入口とガス排出口とを有する金属カバー部材を、前記微細溝部を覆うように前記金属基板に接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、

前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有することを特徴とする。

15 58. 原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターの製造方法において、

1組の金属基板の一方の面に、面对称となるパターンで微細溝部を形成する溝部形成工程と、

前記微細溝部の内壁面に金属酸化膜を形成する表面処理工程と、

20 前記1組の金属基板を前記微細溝部が対向するように接合して、流路を備えた接合体を形成する接合工程と、

前記流路の内壁面に前記金属酸化膜を介して触媒を担持する触媒担持工程と、を有することを特徴とする。

FIG.1

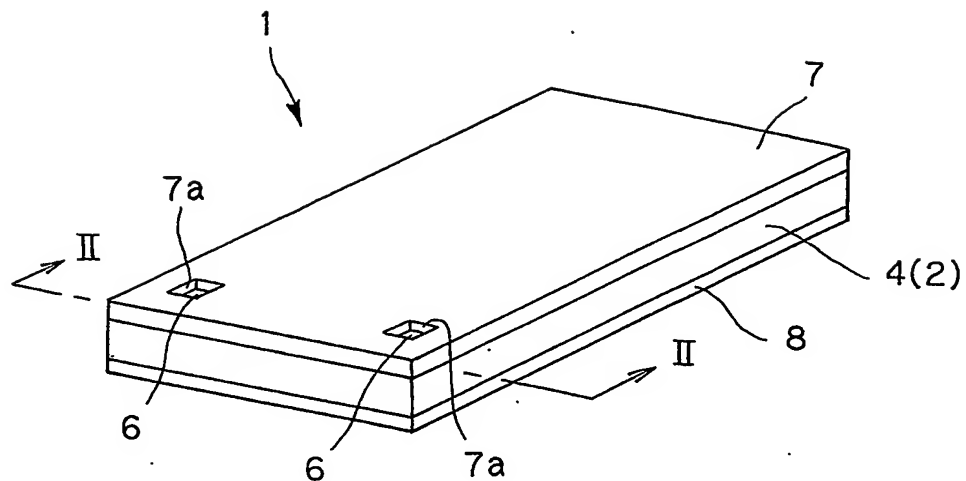
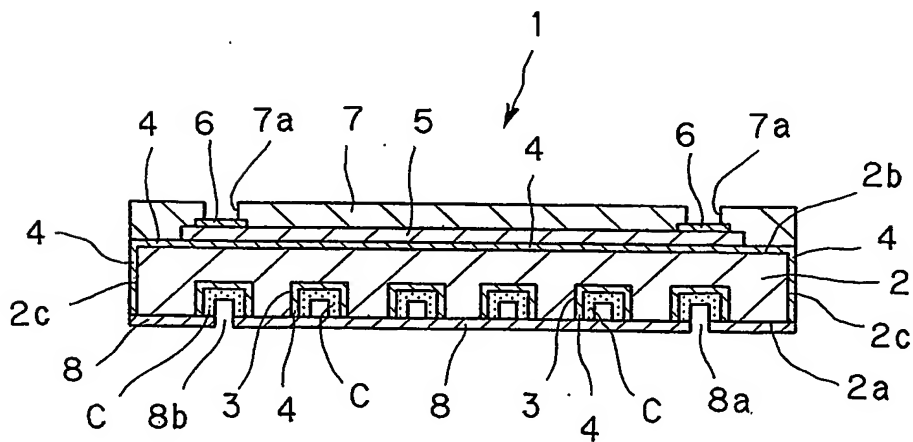


FIG.2



2/39

FIG.3

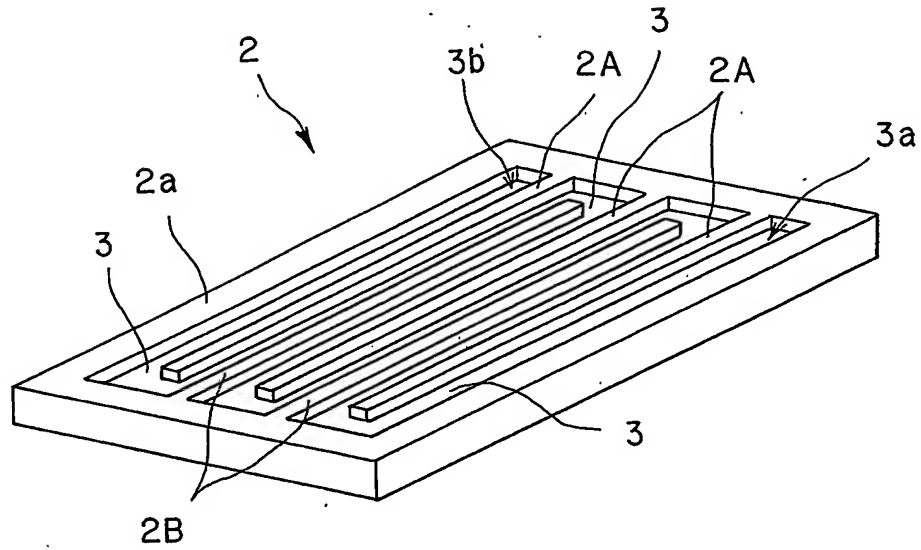
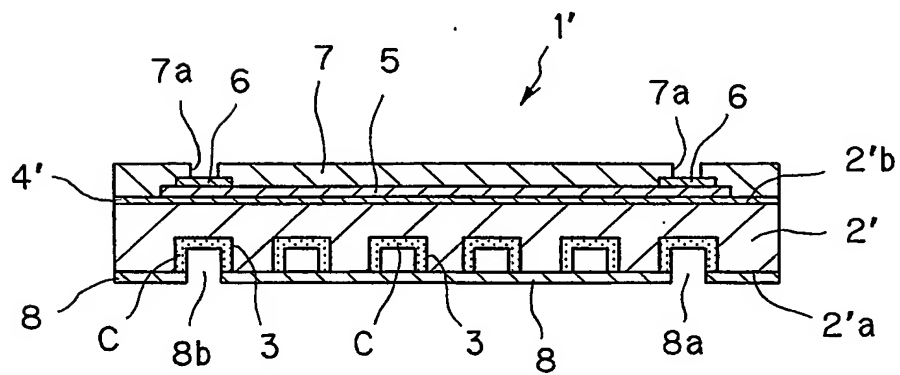


FIG.4



3/39

FIG.5

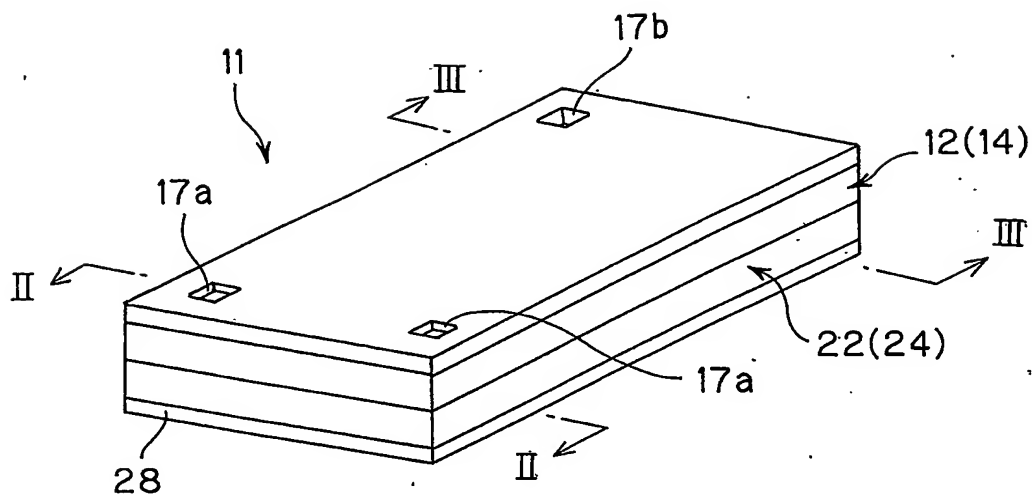


FIG.6

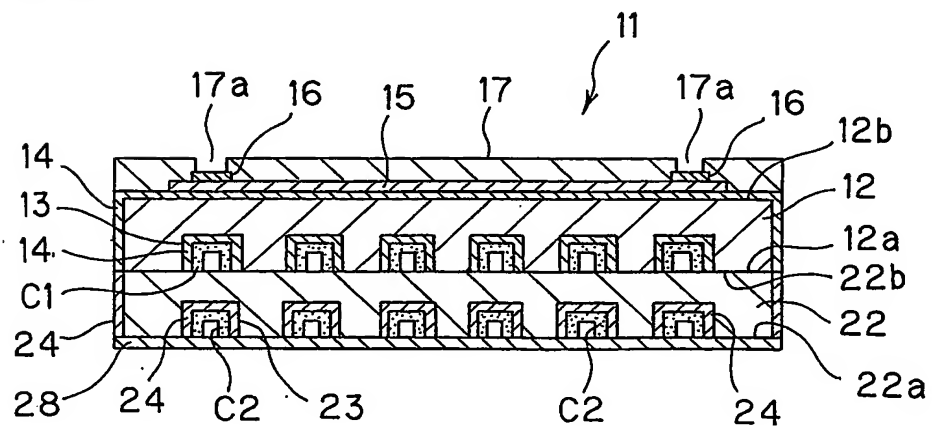


FIG. 7

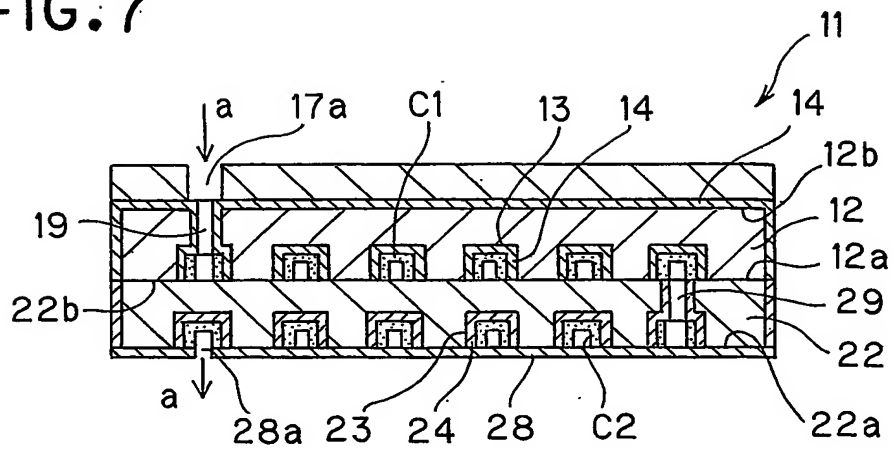
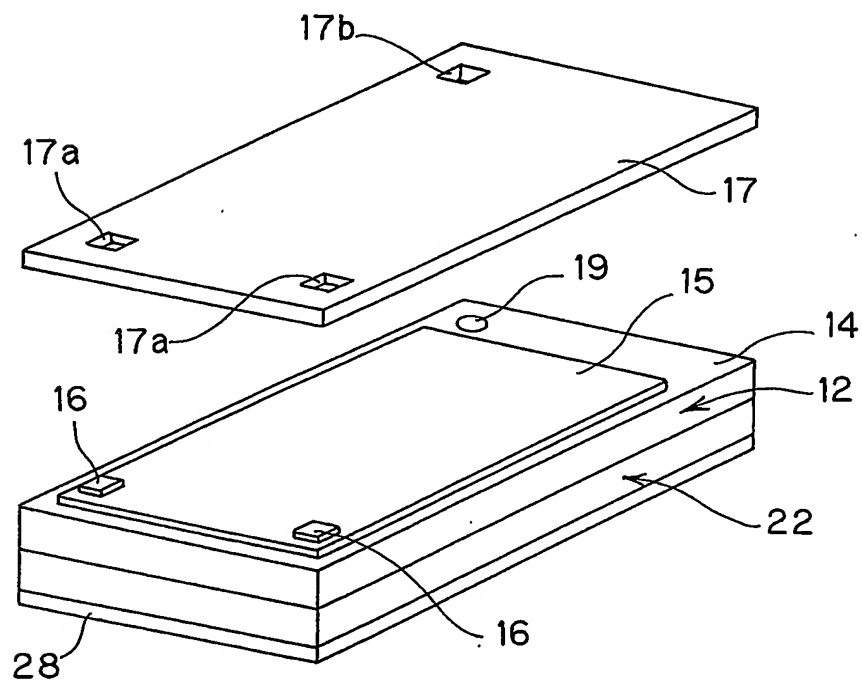


FIG. 8



5/39

FIG.9

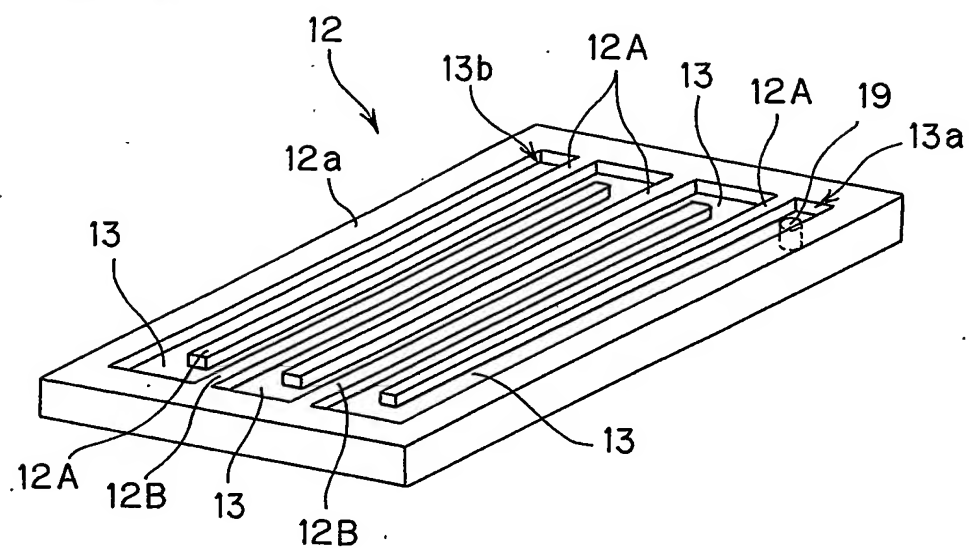


FIG.10

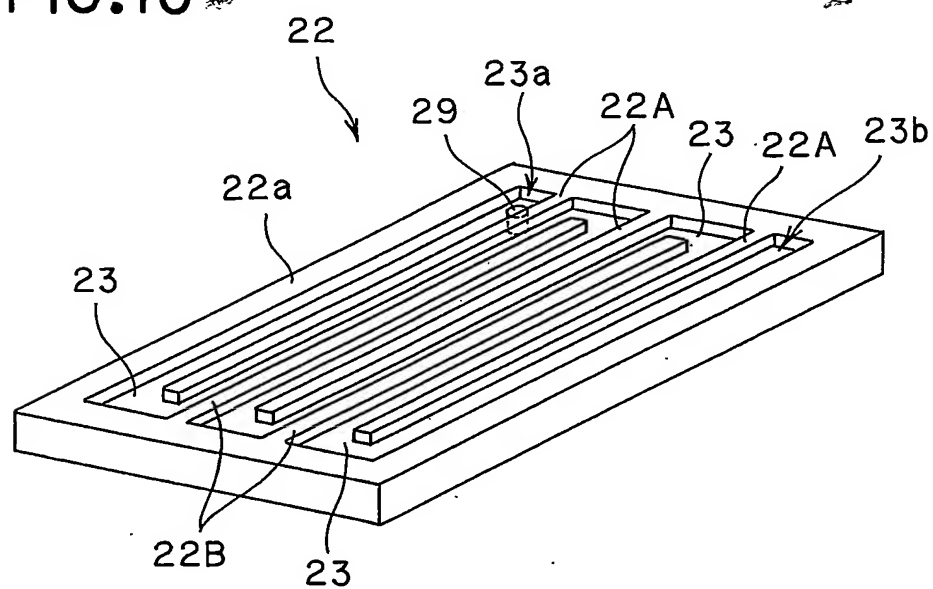


FIG.11

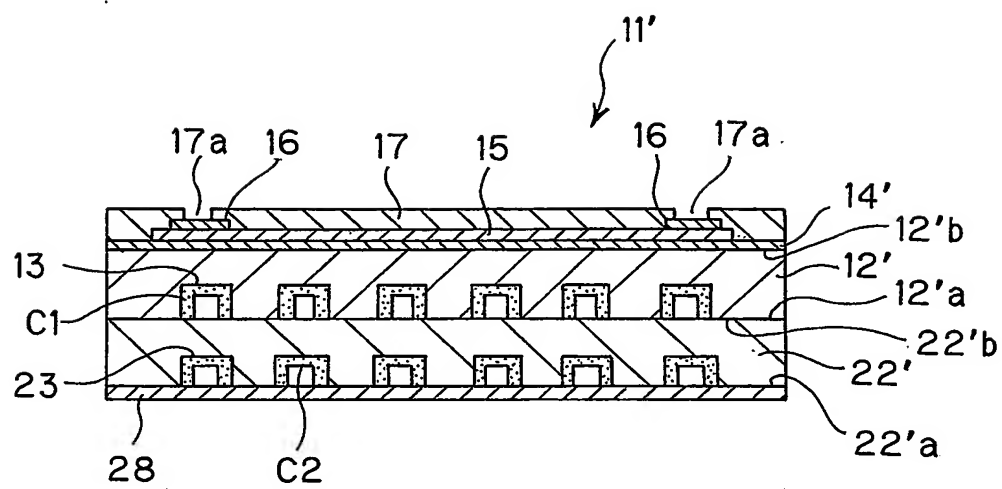




FIG.12

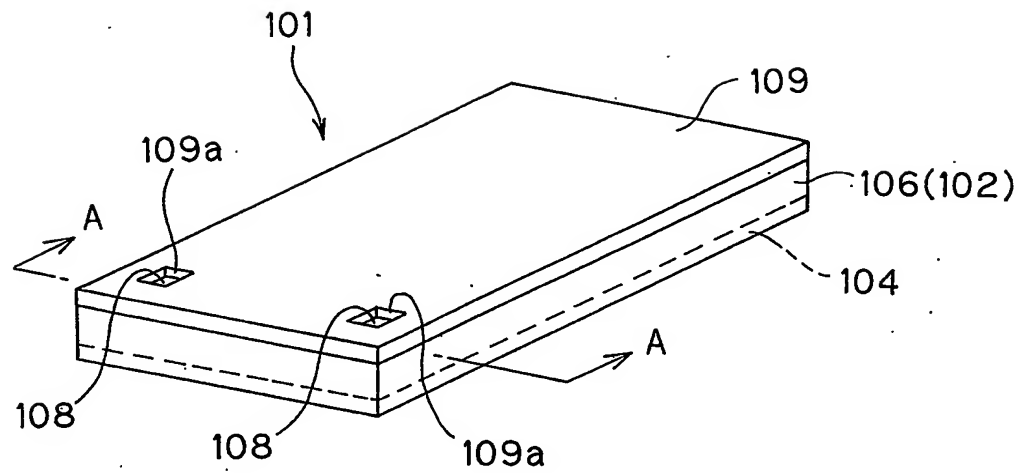
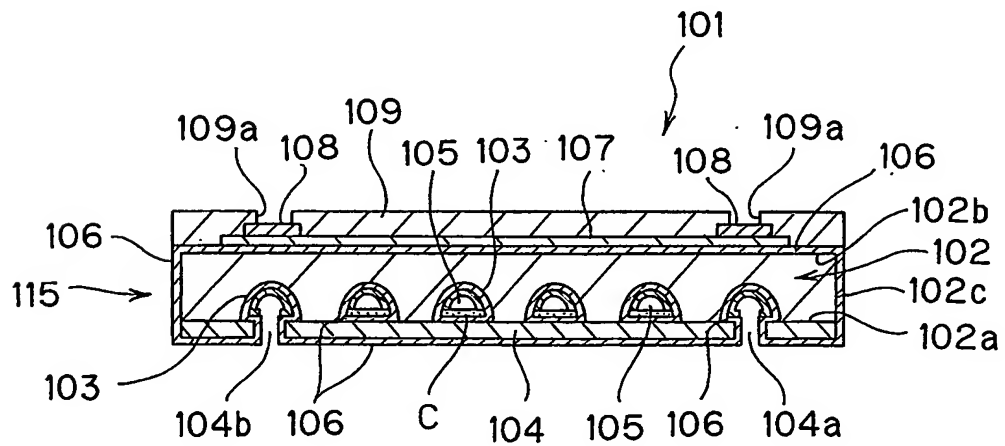


FIG.13



8/39

FIG.14

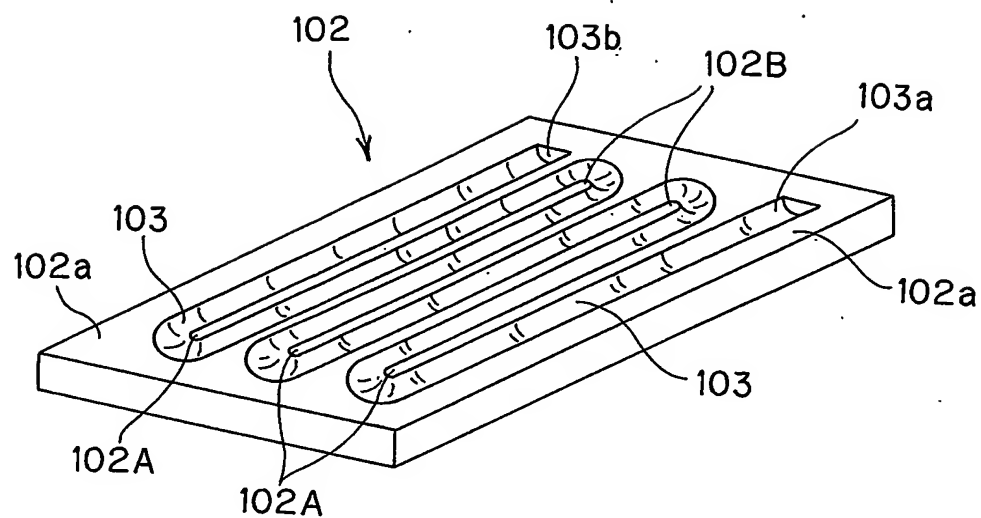
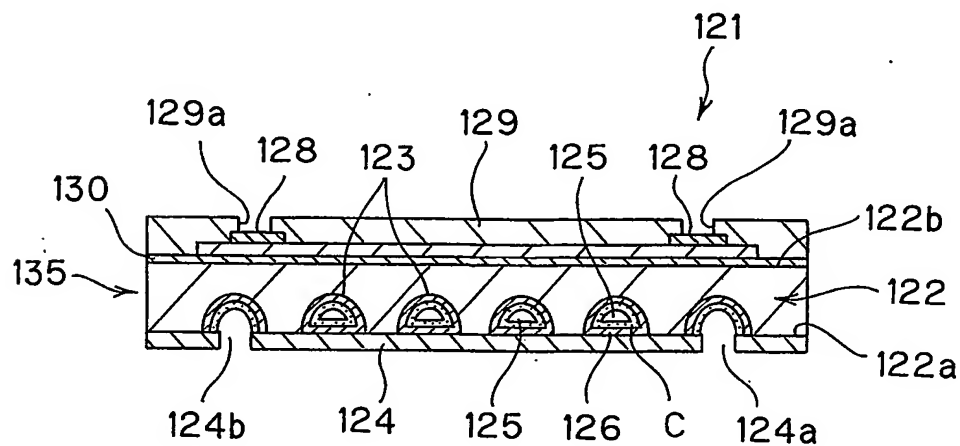


FIG.15



9/39

FIG.16

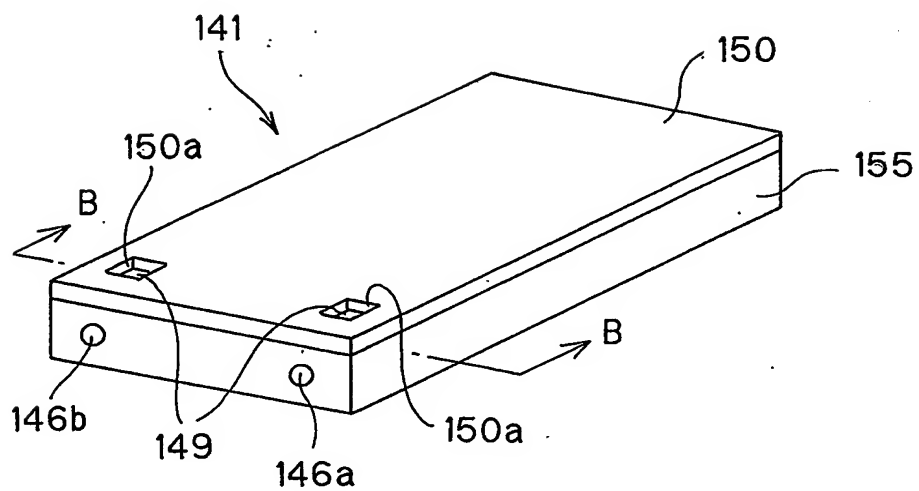
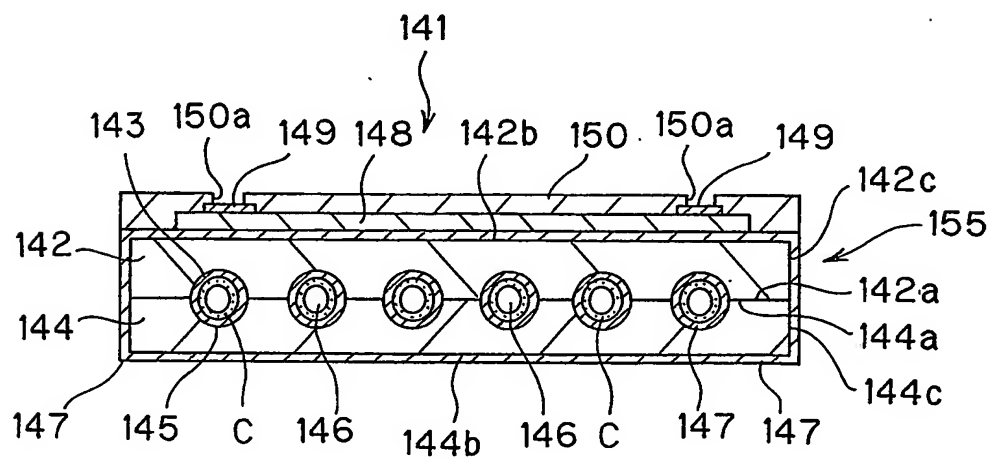
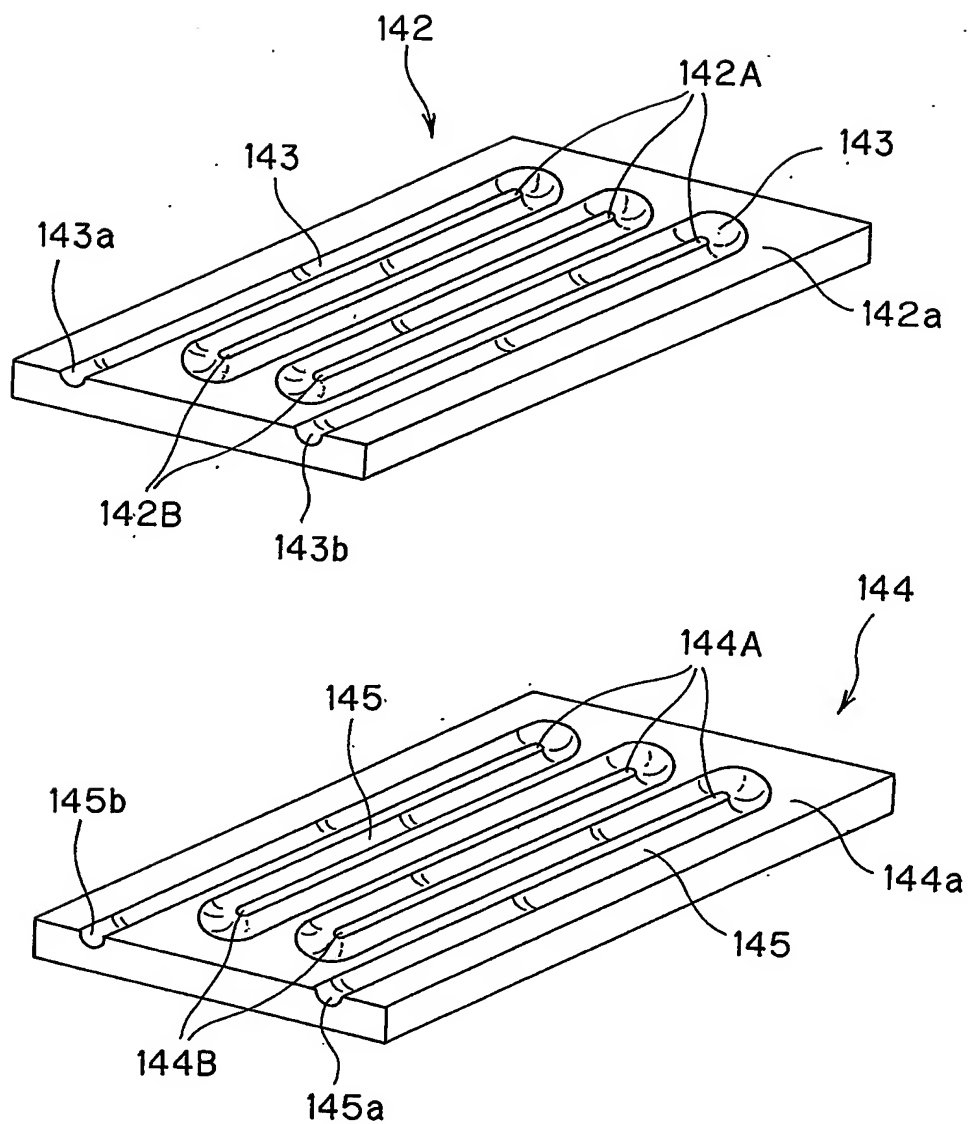


FIG.17



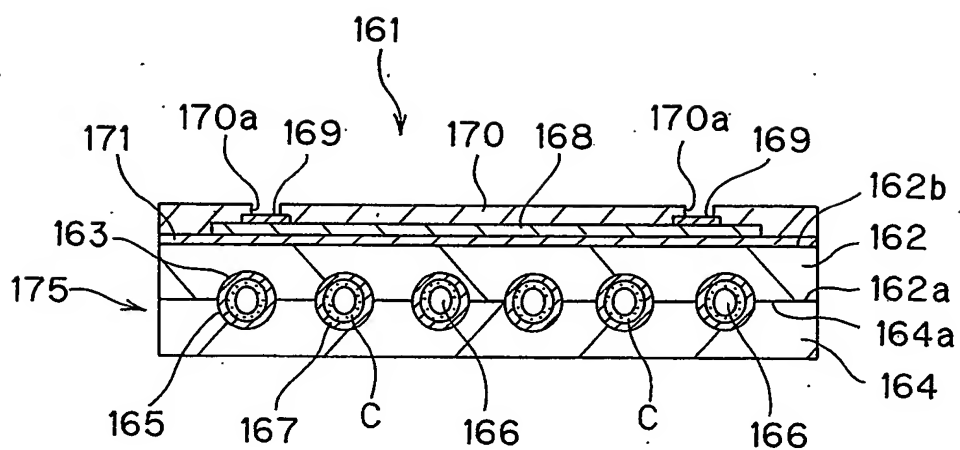
10/39

FIG.18



11/39

FIG.19



12/39

FIG.20

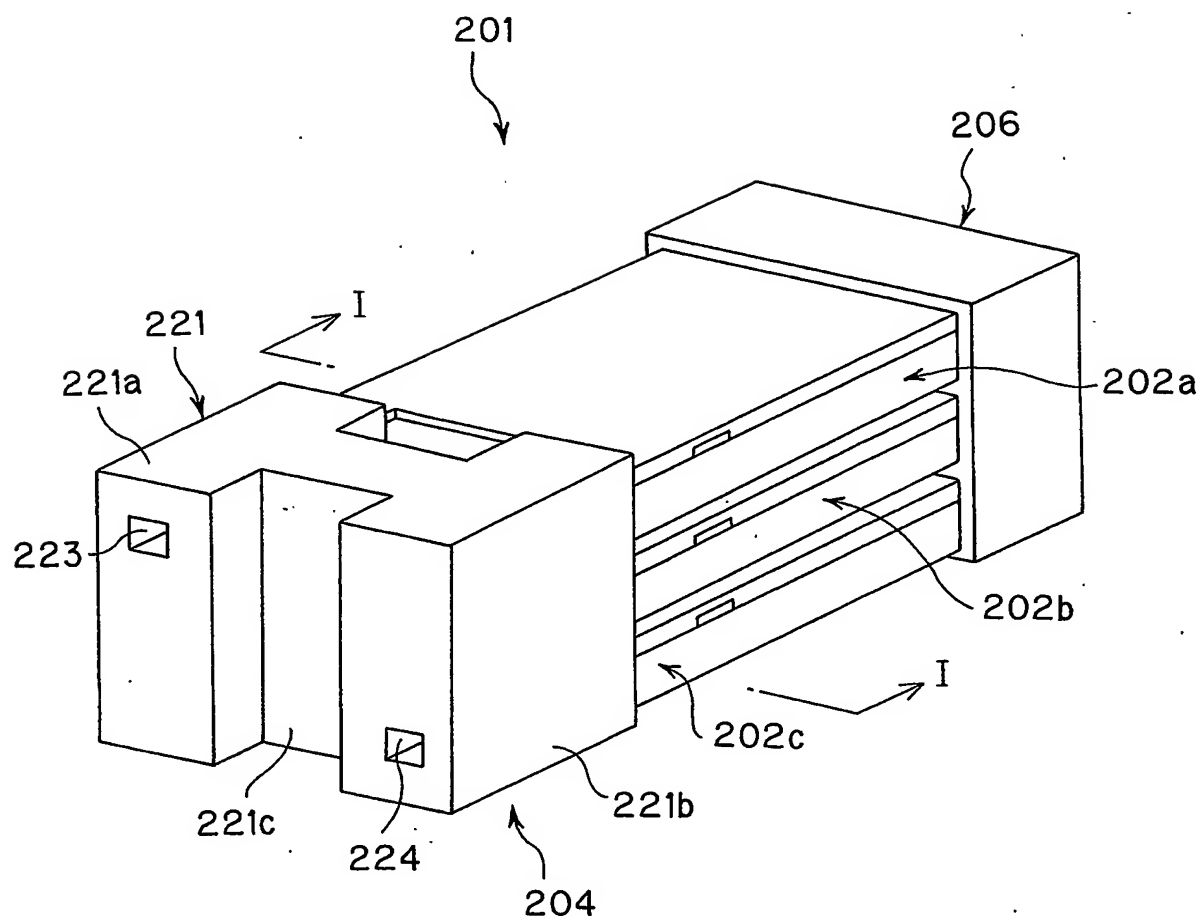
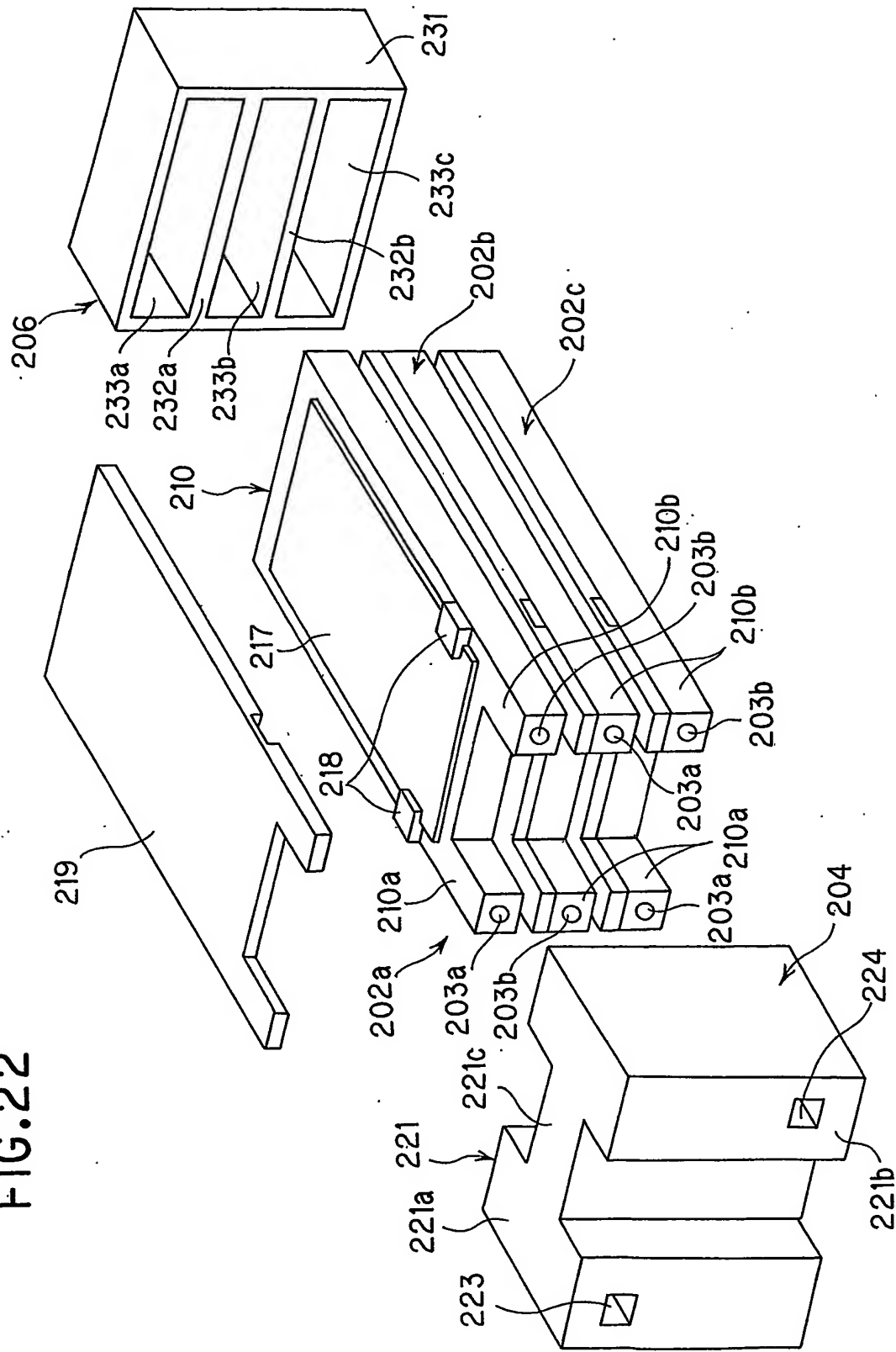




FIG.22





15/39

FIG.23

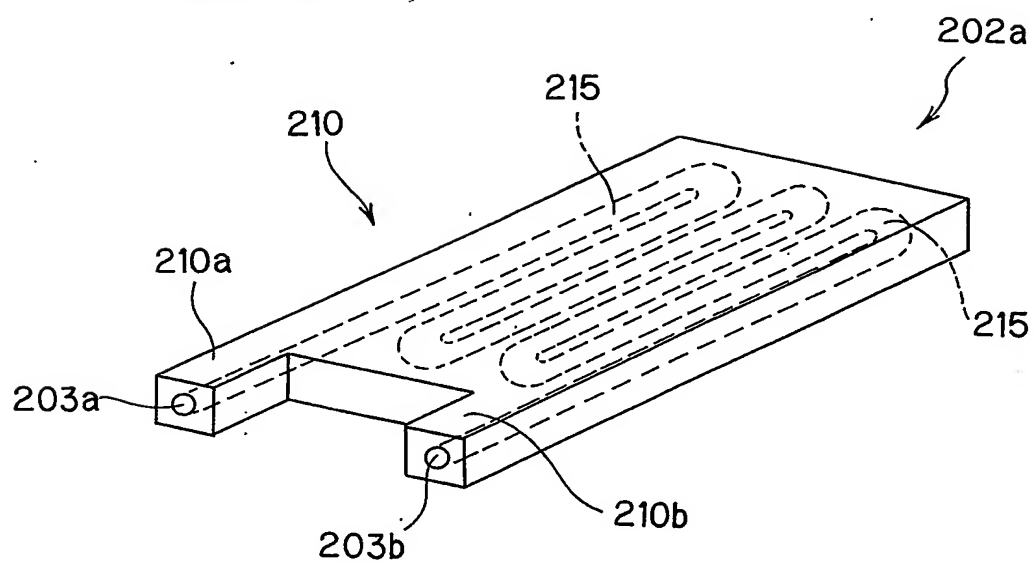


FIG.24

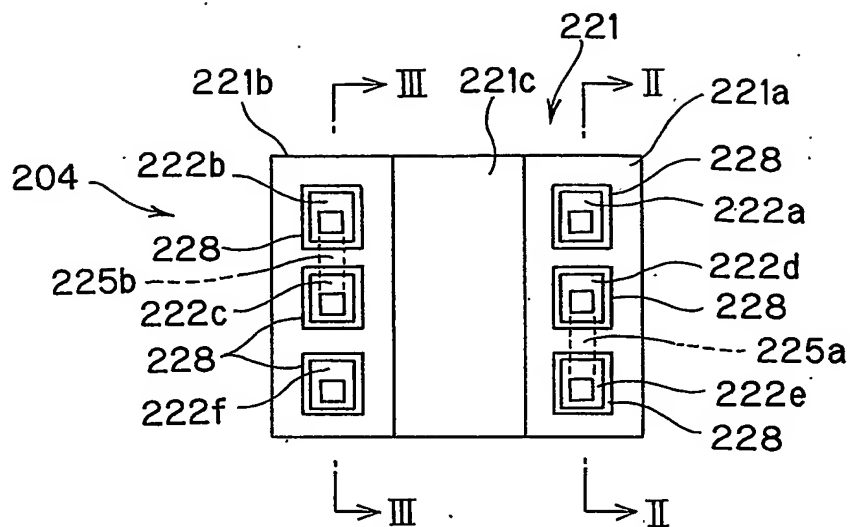
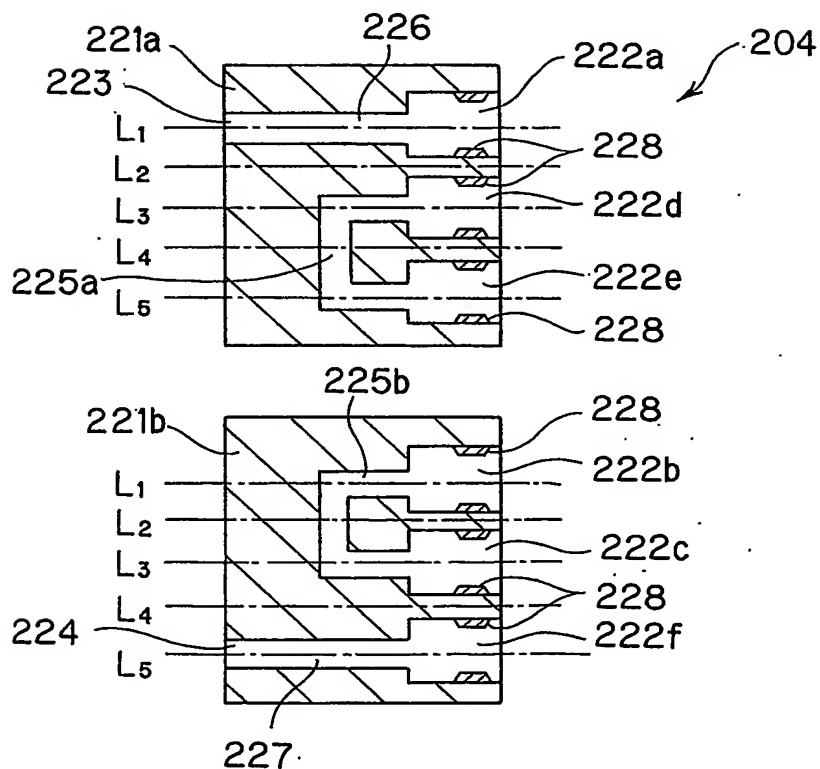


FIG.25



17/39

FIG.26

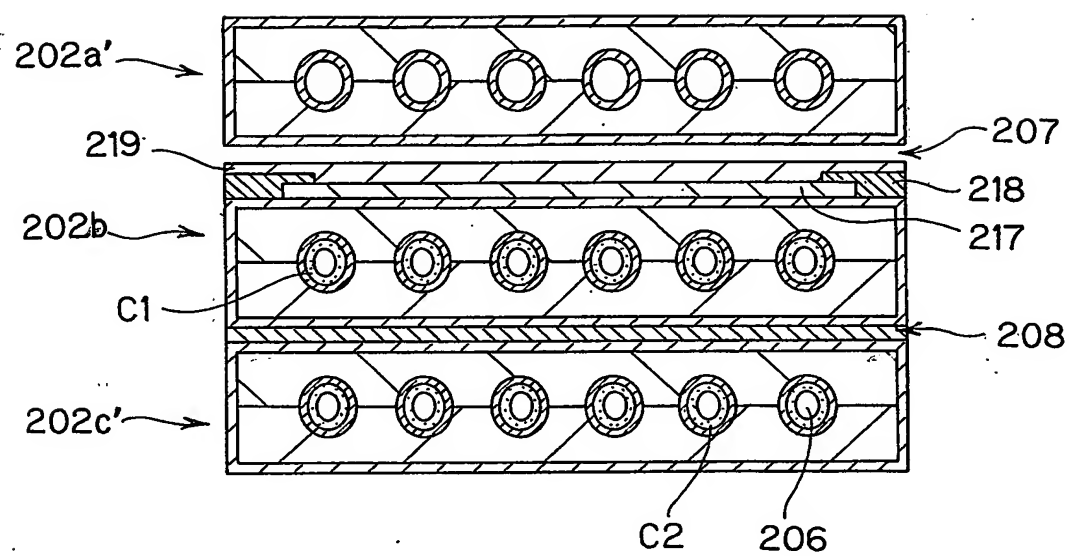


FIG.27A

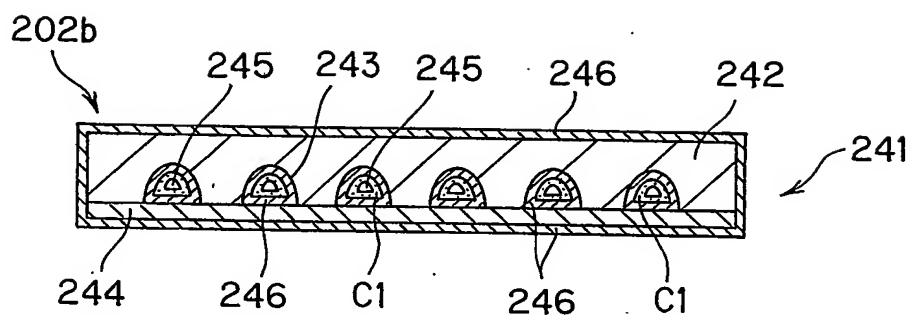


FIG.27B

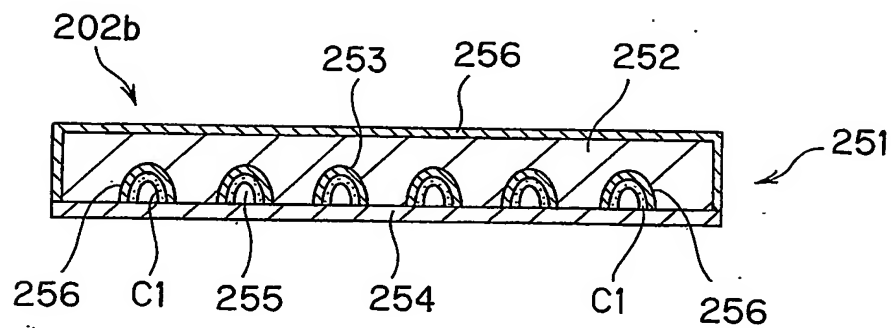


FIG.28A

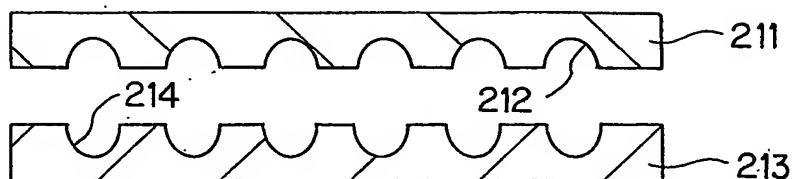


FIG.28B

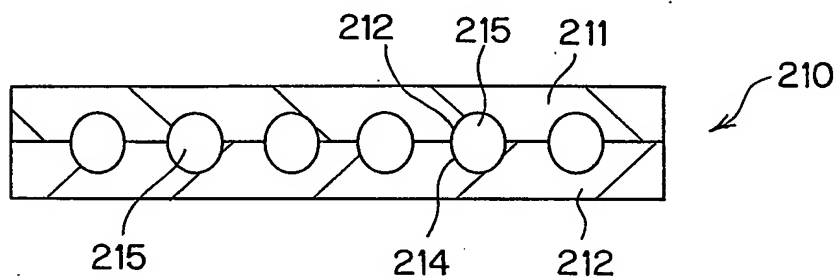


FIG.28C

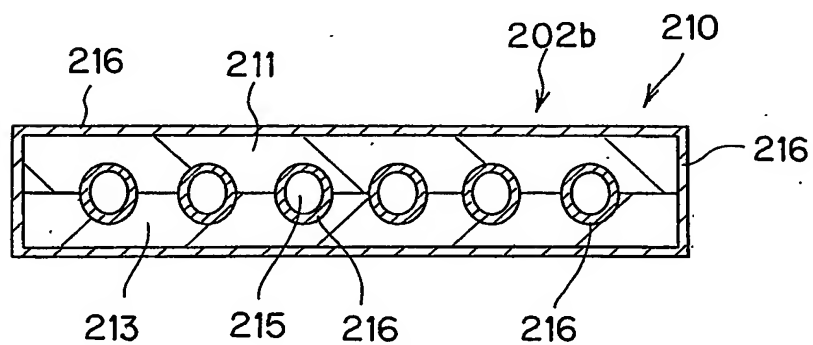


FIG.28D

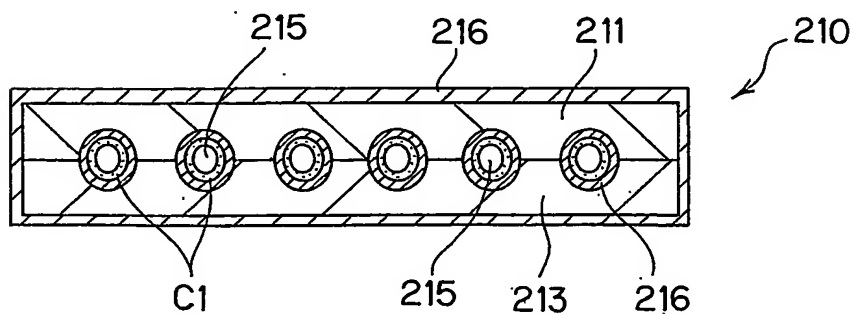


FIG.29A

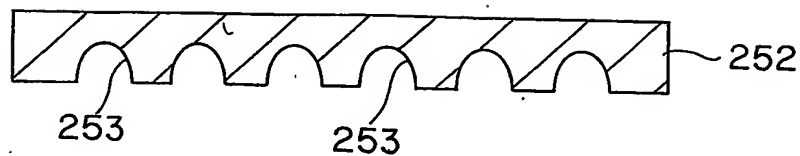


FIG.29B

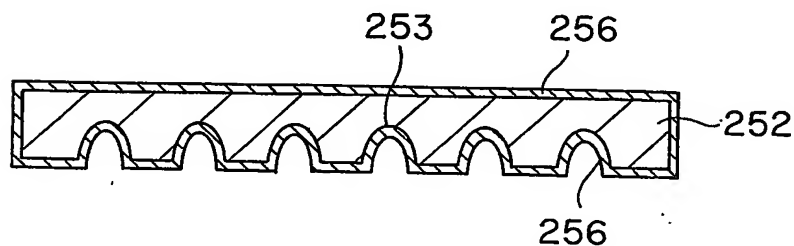


FIG.29C

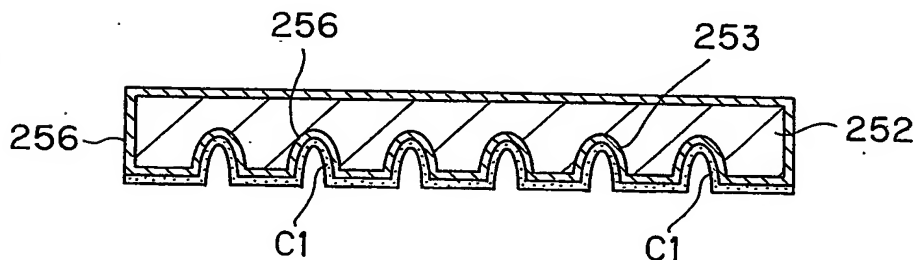


FIG.29D

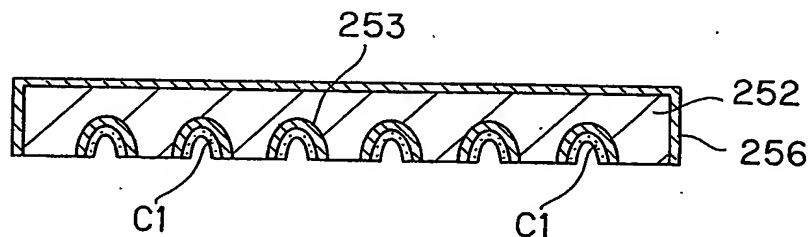


FIG.29E

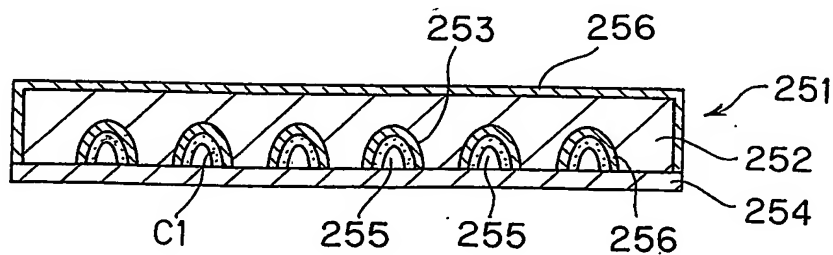


FIG.30A

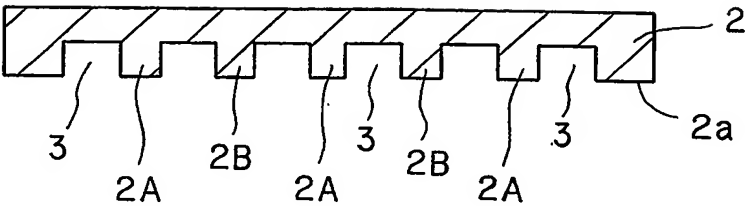


FIG.30B

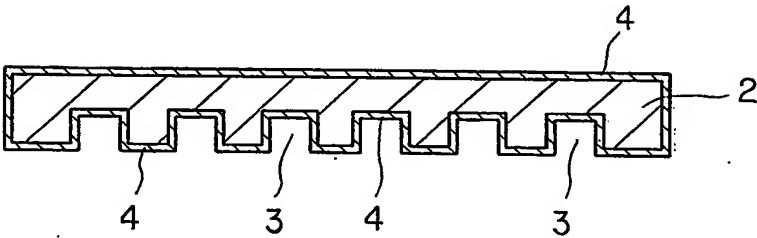


FIG.30C

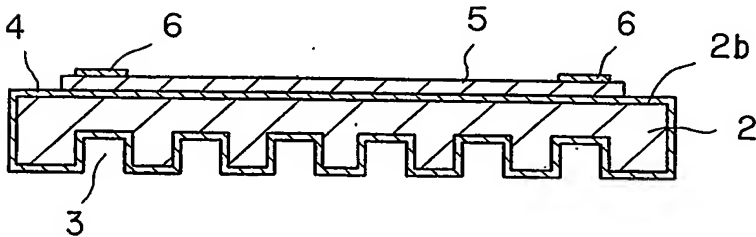
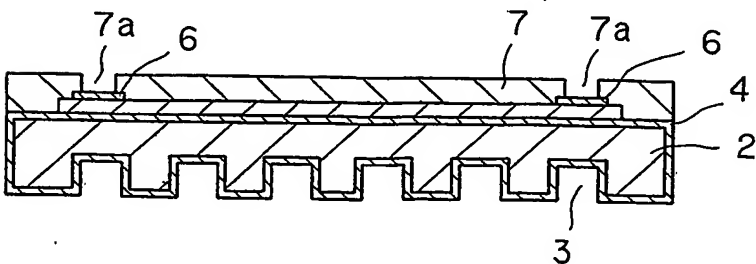


FIG.30D



22/39

FIG.31A

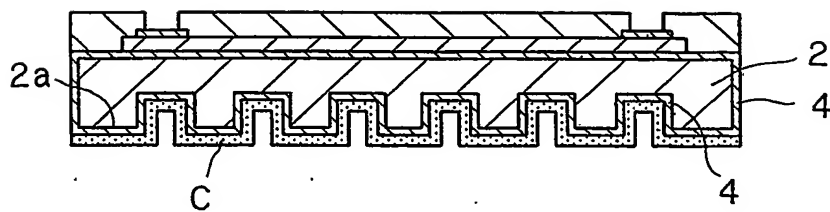


FIG.31B

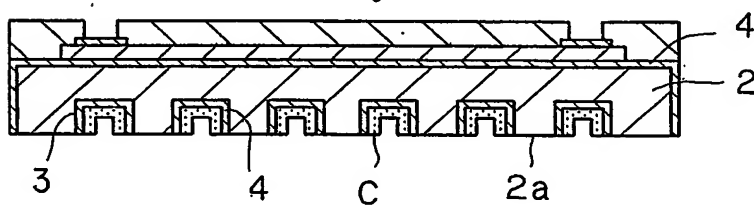
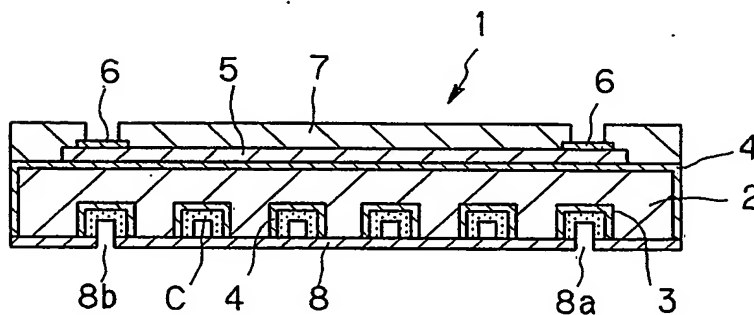


FIG.31C





23/39

FIG.32A

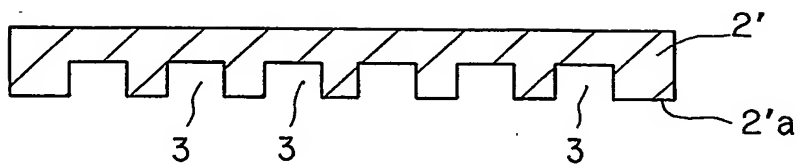


FIG.32B

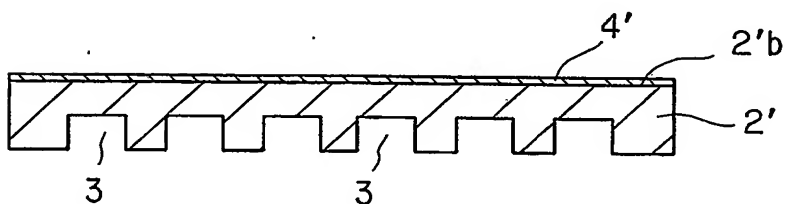


FIG.32C

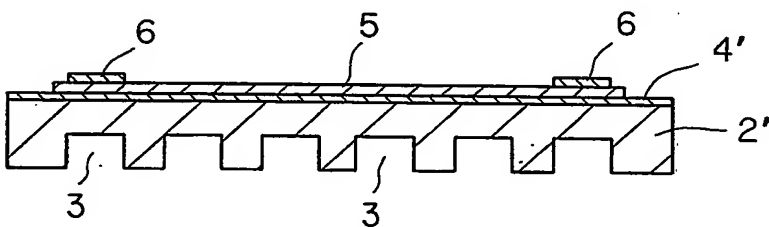


FIG.32D

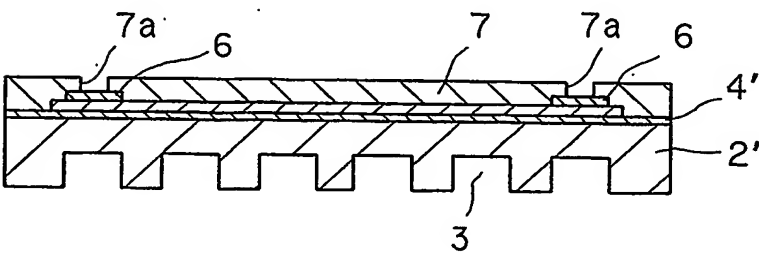


FIG.33A

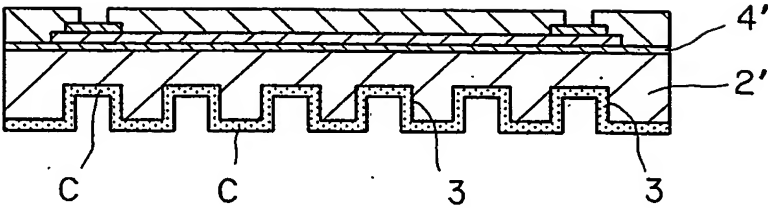


FIG.33B

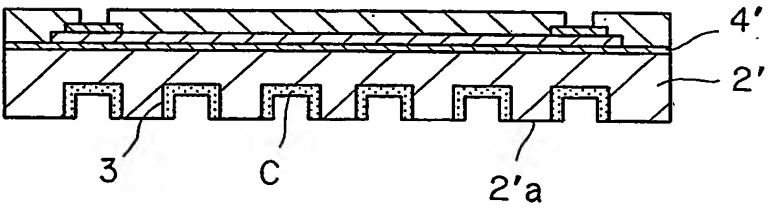
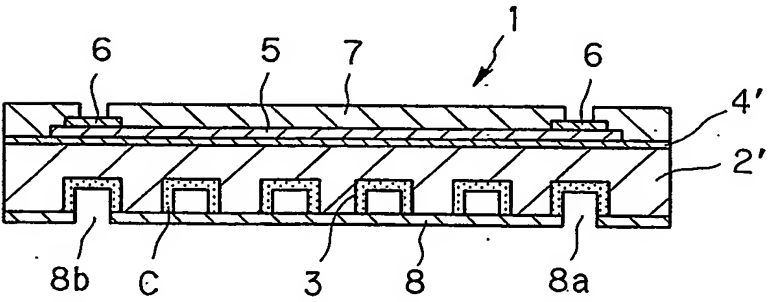


FIG.33C



25/39

FIG.34A

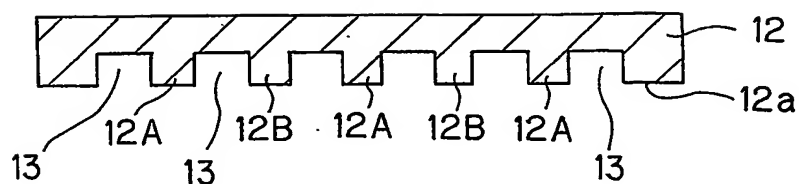


FIG.34B

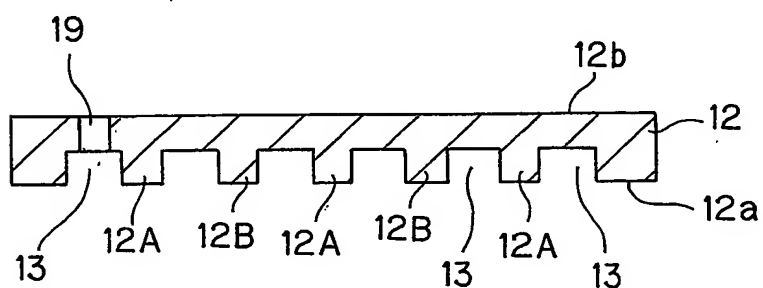


FIG.34C

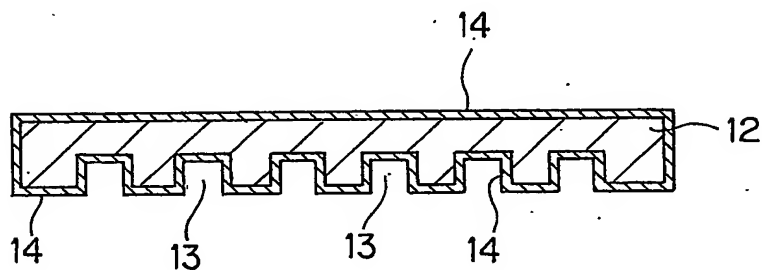
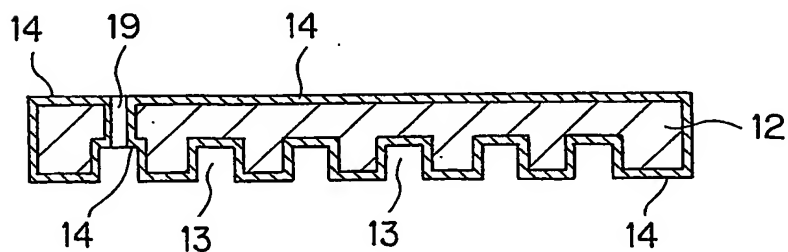


FIG.34D



26/39

FIG.35A

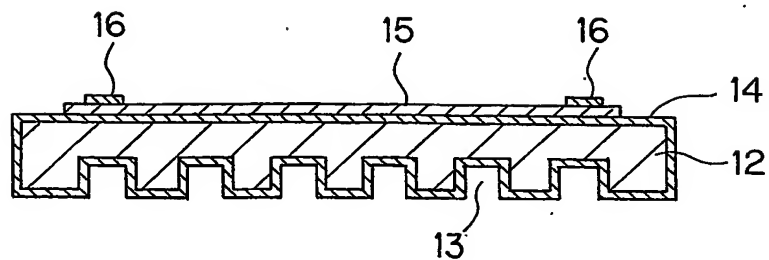


FIG.35B

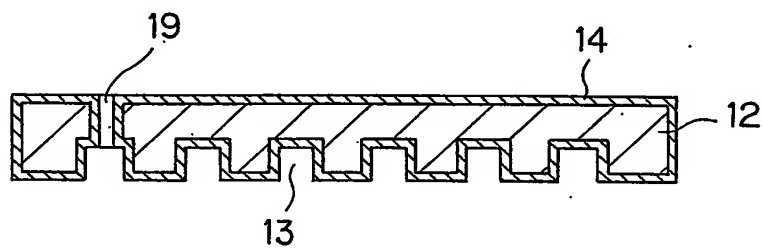


FIG.35C

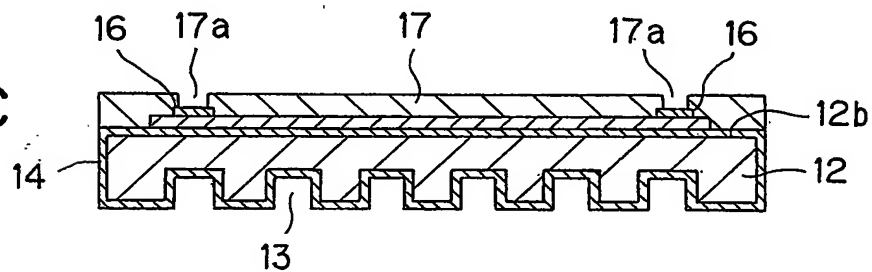
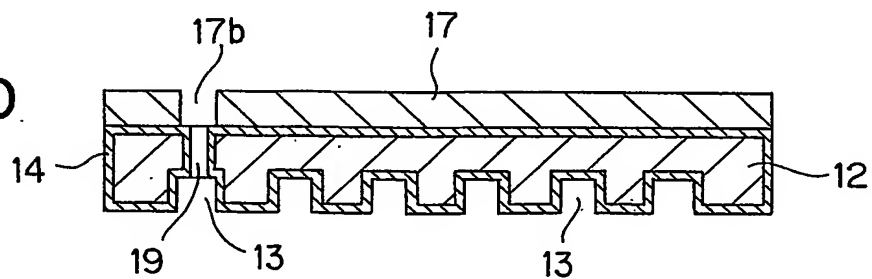


FIG.35D



27/39

FIG.36A

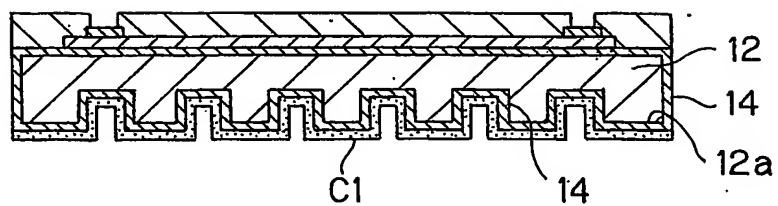


FIG.36B

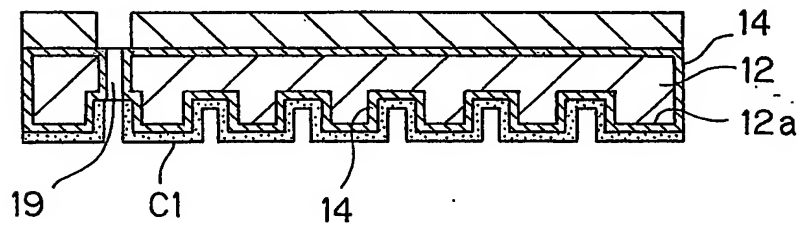


FIG.36C

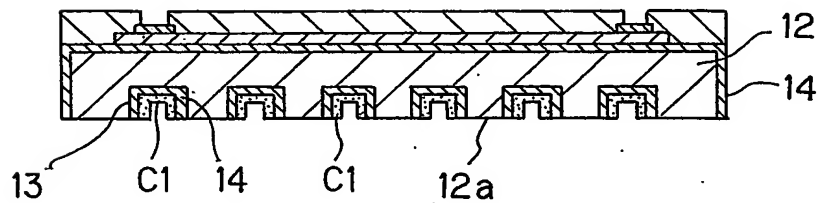
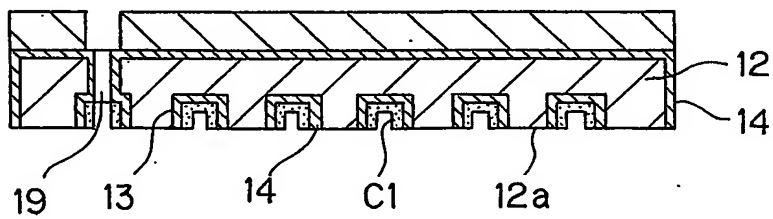


FIG.36D



28/39

FIG.37A

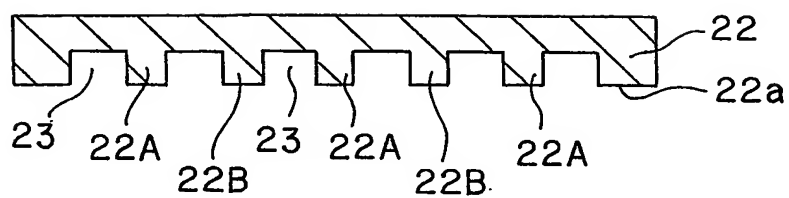


FIG.37B

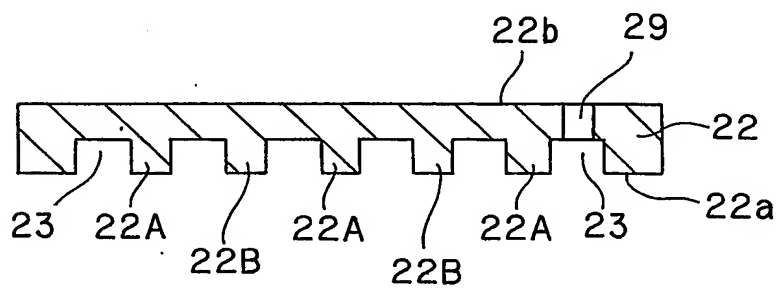


FIG.37C

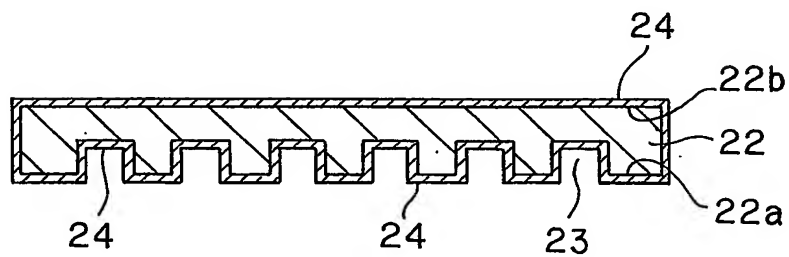
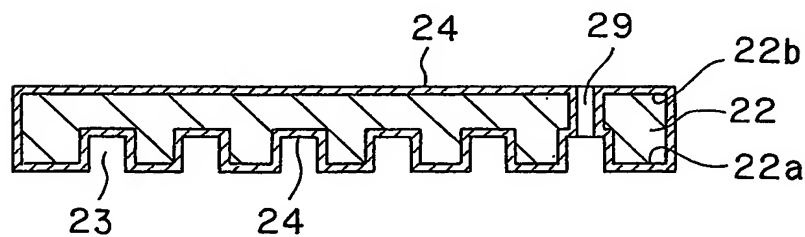


FIG.37D



29/39

FIG.38A

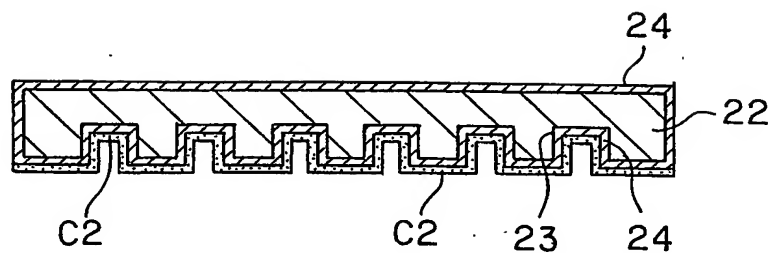


FIG.38B

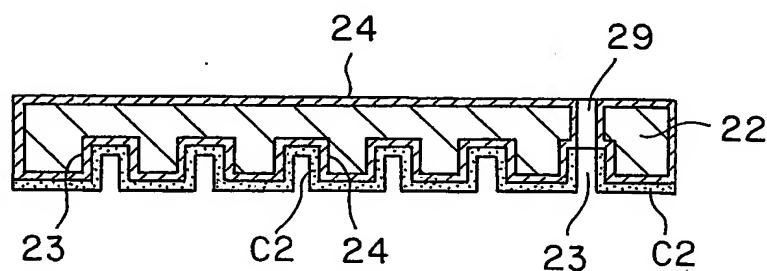


FIG.38C

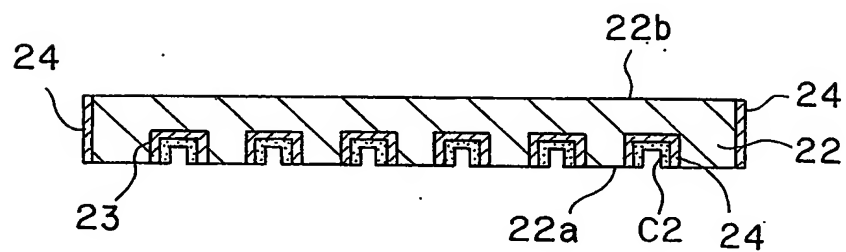


FIG.38D

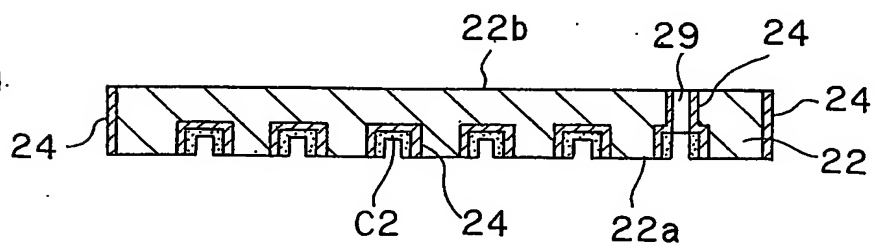


FIG.39A

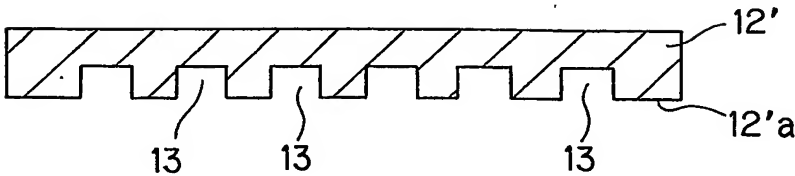


FIG.39B

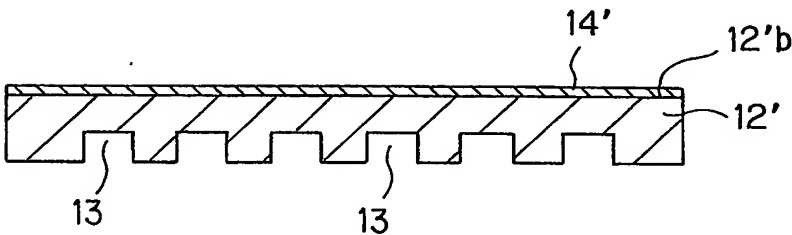


FIG.39C

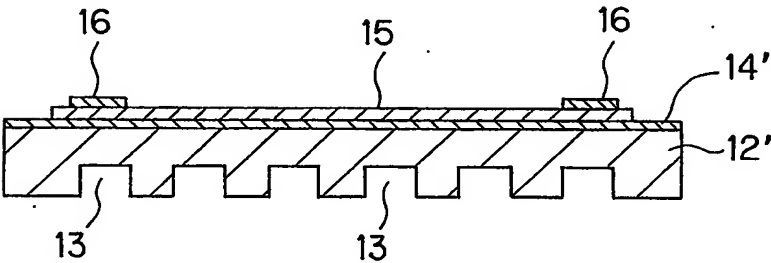


FIG.39D

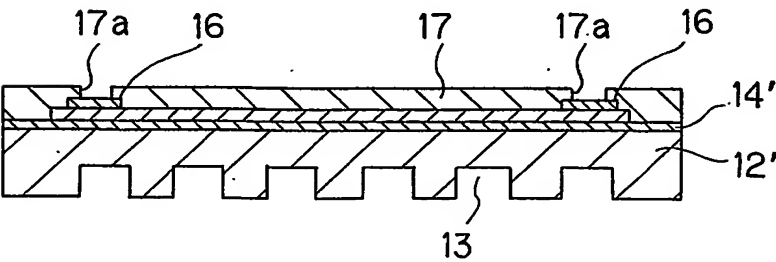




FIG. 40A

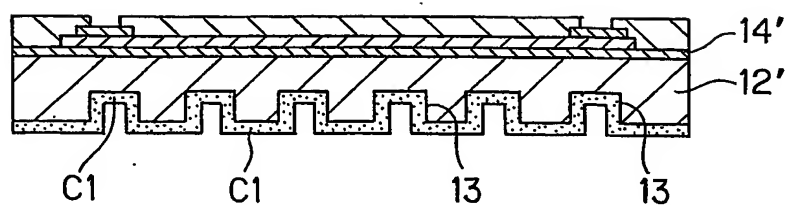


FIG. 40B

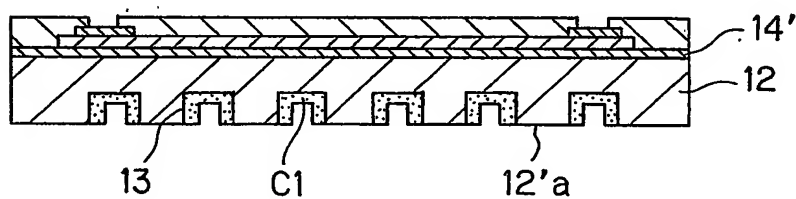


FIG. 40C

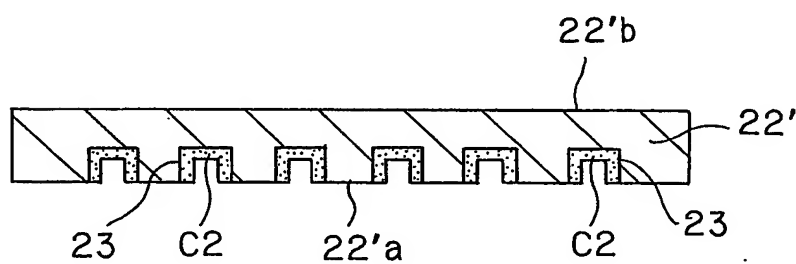


FIG. 40D

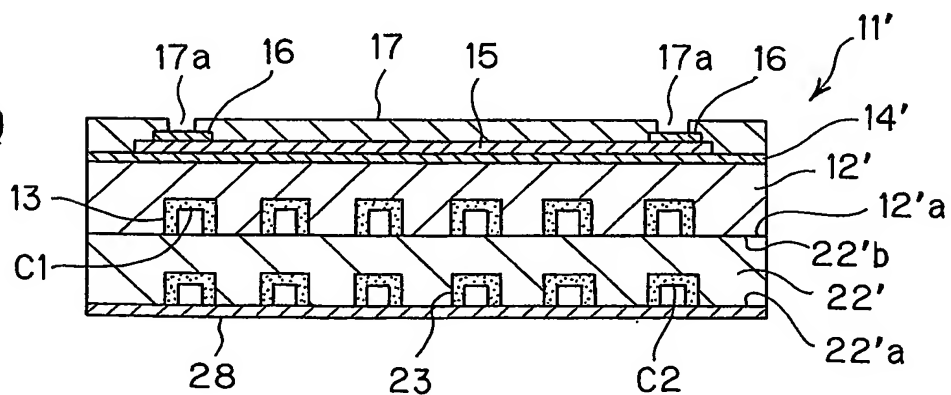


FIG.41A

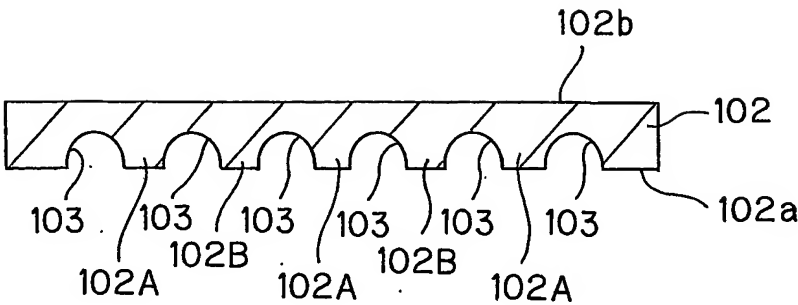


FIG.41B

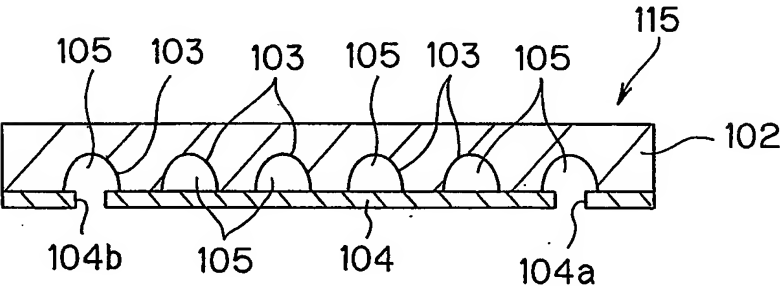


FIG.41C

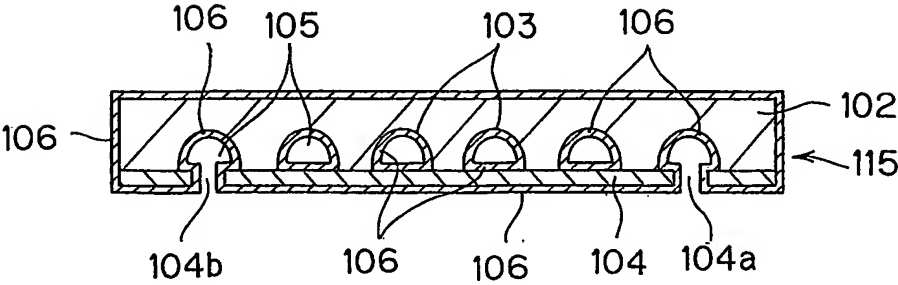


FIG.42A

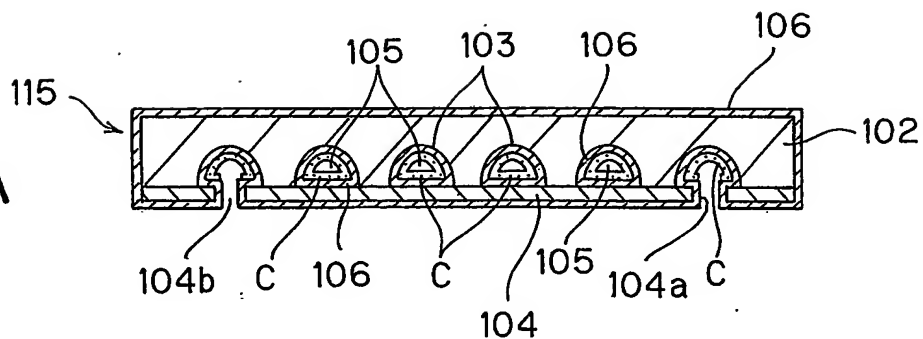


FIG.42B

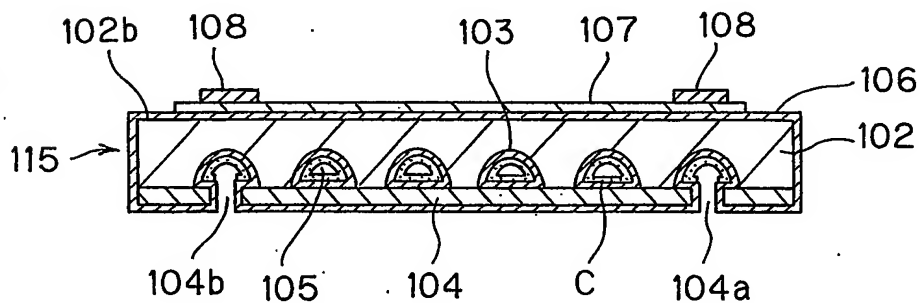
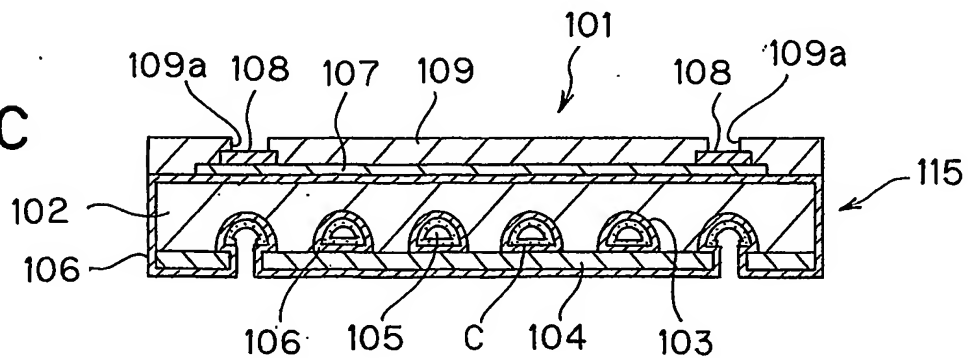


FIG.42C



34/39

FIG.43A

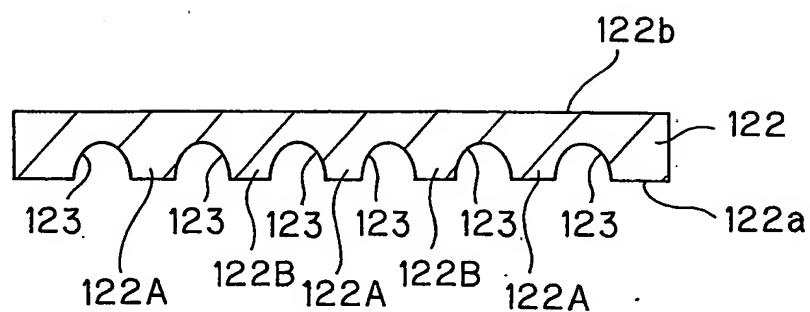


FIG.43B

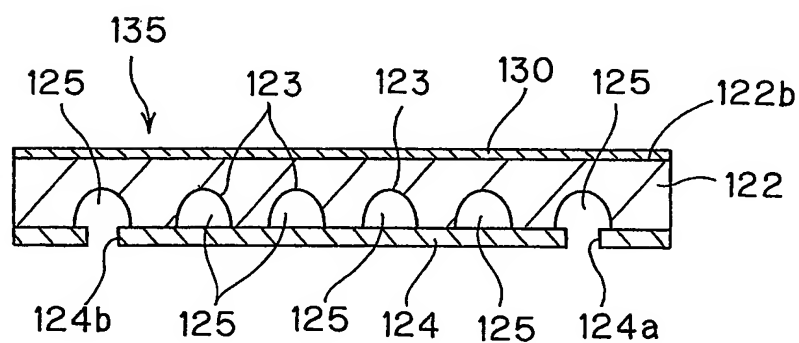


FIG.43C

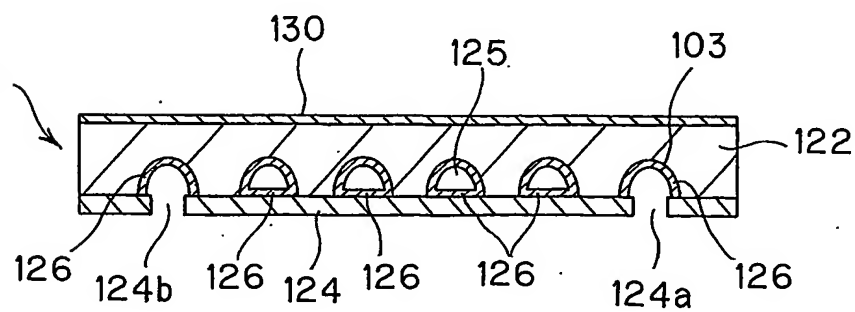




FIG.45A

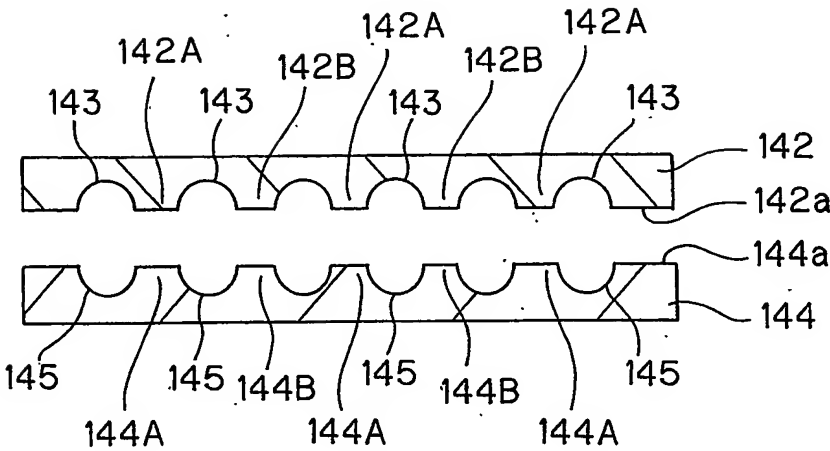


FIG.45B

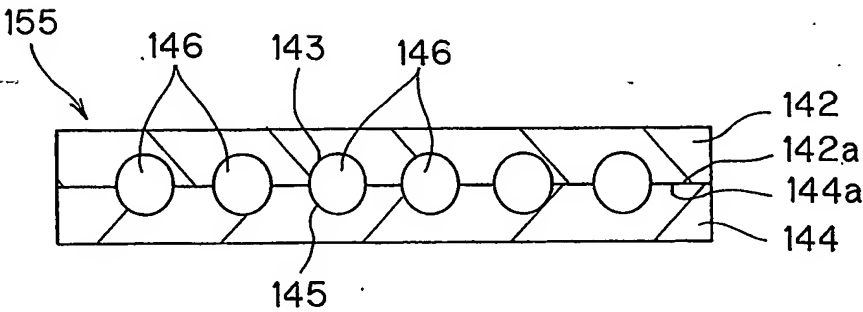
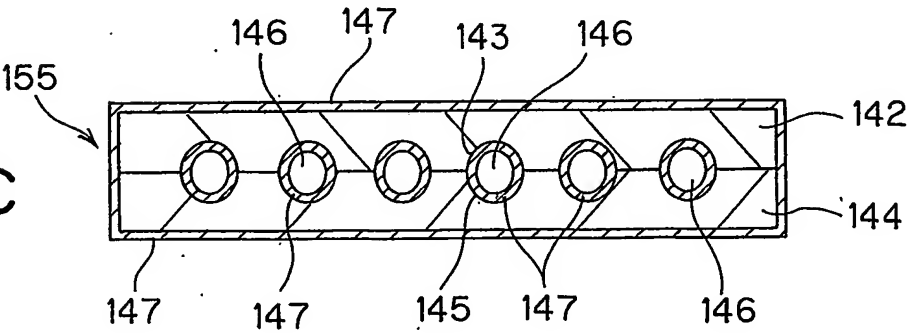


FIG.45C



37/39

FIG.46A

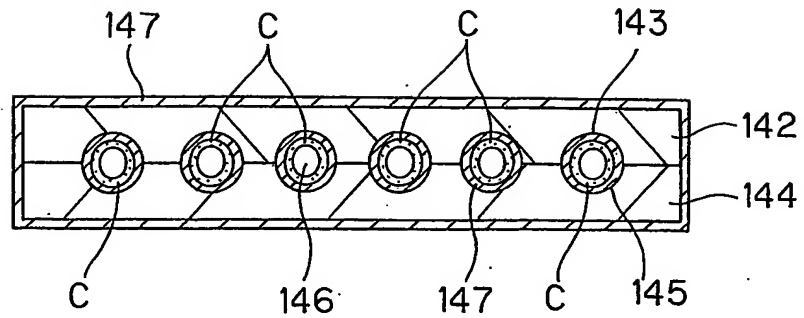


FIG.46B

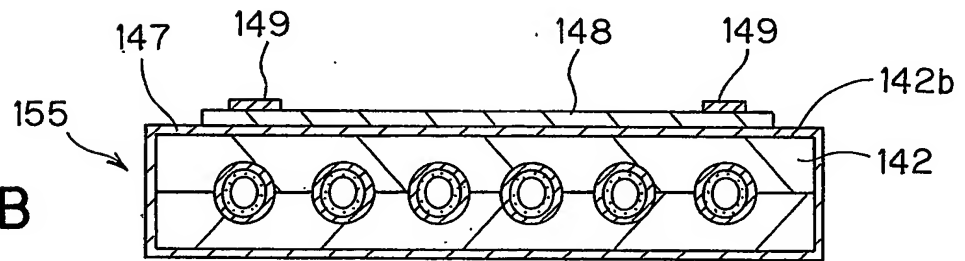
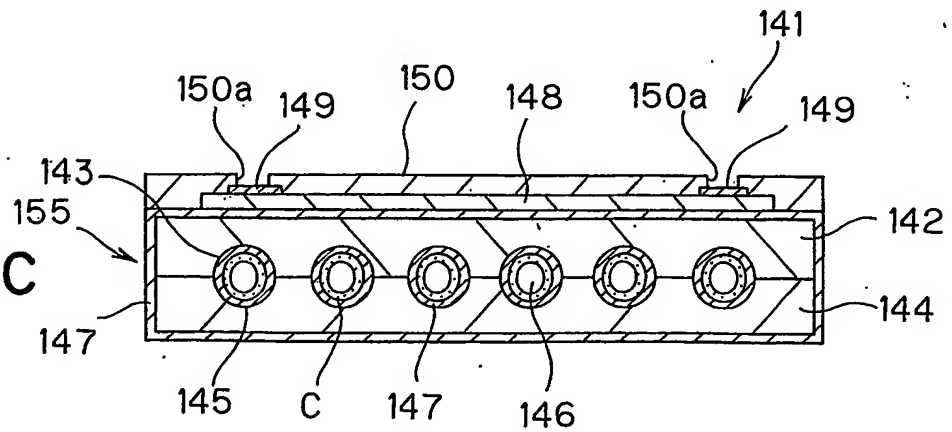


FIG.46C



38/39

FIG.47A

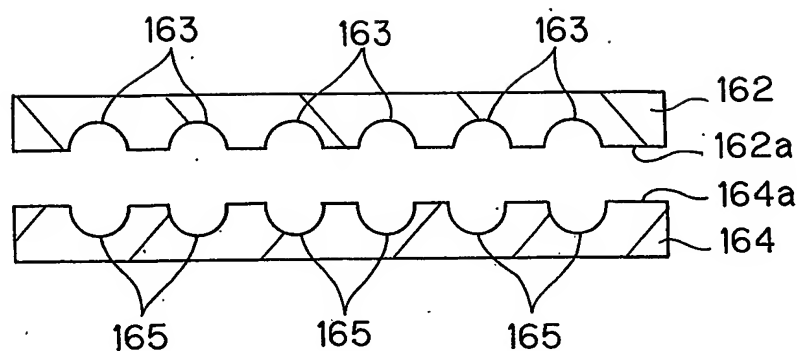


FIG.47B

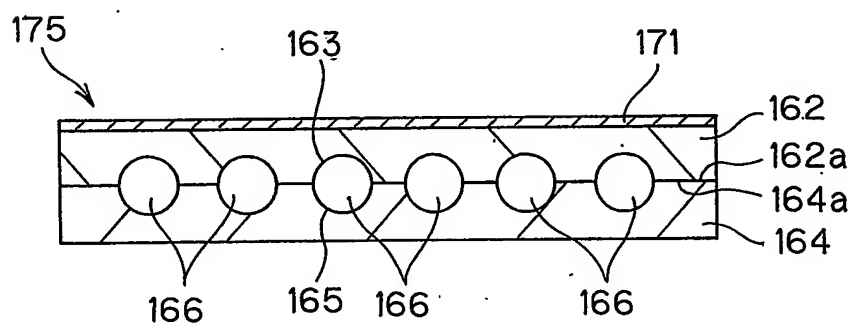
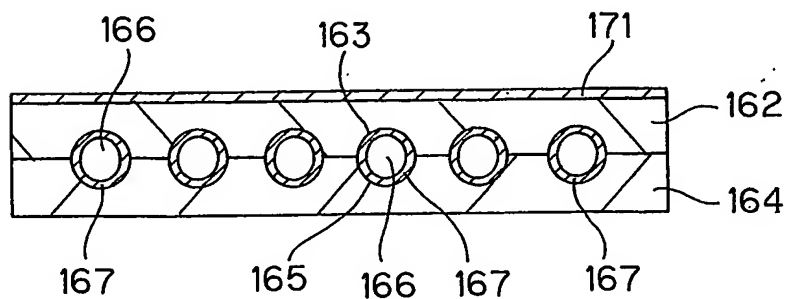
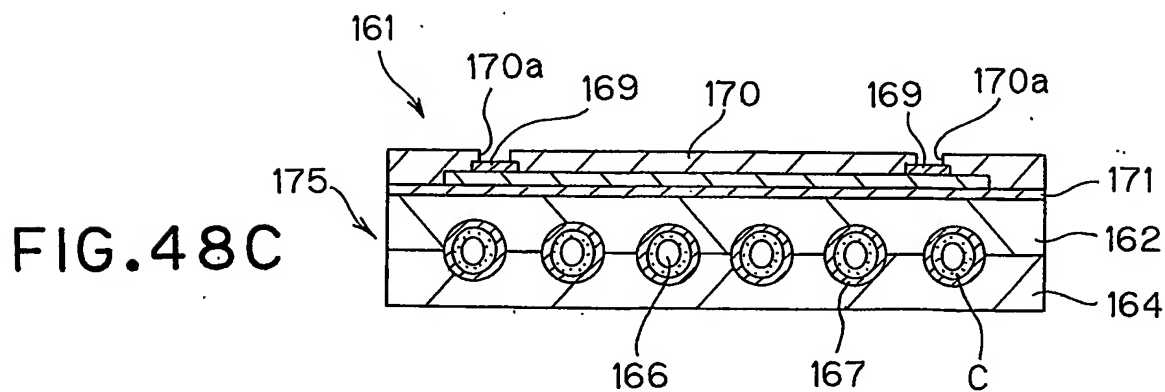
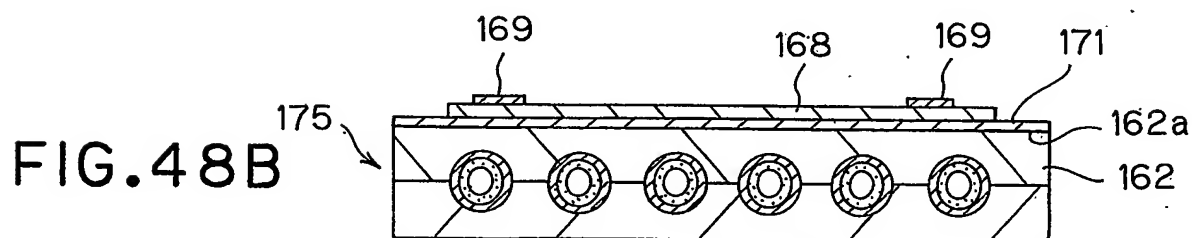
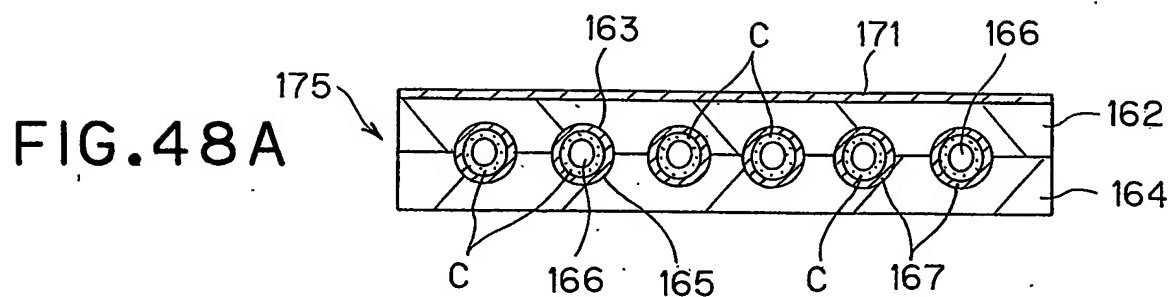


FIG.47C





39/39



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001208

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/32, B01J19/00, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/00-3/58, B01J10/00-12/02, 14/00-19/32, H01M8/04-8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-252014 A (Casio Computer Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Par. Nos. [0282] to [0285], [0292]; Figs. 40, 41 & US 2002/81468 A1 & WO 02/50934 A2	1-58
Y	JP 10-503884 A (Battelle Memorial Institute), 07 April, 1998 (07.04.98), Page 10, lines 10 to 21; page 11, line 19 to page 12, line 11; page 14, lines 13 to 28; Figs. 3, 4 & WO 96/4516 A1 & US 5611214 A	1-58
Y	JP 2001-302203 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; Par. Nos. [0023] to [0040]; Figs. 1, 2 (Family: none)	4, 5, 7, 12, 13, 16, 20-22, 26-28, 30-41, 45, 53, 55, 57, 58

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 April, 2004 (28.04.04)Date of mailing of the international search report  
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001208

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-146401 A (Mitsubishi Electric Corp.), 29 May, 2001 (29.05.01), (Family: none)	1-58
A	JP 6-111838 A (Toshiba Corp.), 22 April, 1994 (22.04.94), (Family: none)	1-58
P,A	JP 2003-45459 A (Casio Computer Co., Ltd.), 14 February, 2003 (14.02.03), (Family: none)	1-58
P,A	JP 2003-340273 A (Casio Computer Co., Ltd.), 02 December, 2003 (02.12.03), (Family: none)	1-58
P,A	JP 2003-151577 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 23 May, 2003 (23.05.03), (Family: none)	1-58

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B3/32, B01J19/00, H01M8/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B3/00-3/58, B01J10/00-12/02, 14/00-19/32,  
H01M8/04-8/06

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 2002-252014, A (カシオ計算機株式会社) 2002. 09. 06 【0282】-【0285】, 【0292】, 図40, 41 &US 2002/81468 A1 &WO 02/50934 A2	1-58

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 政 博

4G

8926

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-503884, A (パッテル・メモリアル・インステ ィチュート) 1998. 04. 07 10頁10行~21行, 11頁19行~12頁11行, 14頁13行~28行, 図3, 4 & WO 96/4516 A1 & US 5611214 A	1-58
Y	J P, 2001-302203, A (日本電信電話株式会社) 2001. 10. 31 特許請求の範囲, 【0023】 - 【0040】, 図1, 2 (ファミリーなし)	4, 5, 7, 12, 13, 16, 20-22, 26- 28, 30-41, 45, 53, 55, 57, 58
A	J P, 2001-146401, A (三菱電機株式会社) 2001. 05. 29 (ファミリーなし)	1-58
A	J P, 6-111838, A (株式会社東芝) 1994. 04. 22 (ファミリーなし)	1-58
P, A	J P, 2003-45459, A (カシオ計算機株式会社) 2003. 02. 14 (ファミリーなし)	1-58
P, A	J P, 2003-340273, A (カシオ計算機株式会社) 2003. 12. 02 (ファミリーなし)	1-58
P, A	J P, 2003-151577, A (三洋電機株式会社) 2003. 05. 23 (ファミリーなし)	1-58